Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

161. BAND, 1. HEFT

MIT 12 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 1. APRIL 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 161 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Ruf, E., Photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung. II. Mitteilung. Mit 6 Textabbildungen 1

Erdey, L., und É. Bányai, Über Fällungsaustauschreaktionen 16

Tomic, E., I.-M. Ladenbauer und M. Pollak, Beitrag zur Trennung des Urans von Thorium mittels Ionenaustausches und zur fluorimetrischen Uranbestimmung. Mit 4 Textabbildungen 28

Szekeres, L., E. Sugár und É. Pap, Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. II. Hydrazinbestimmung mit Kaliumbromatmaßlösung 38

Castiglioni, A., Die chromatographische Analyse des Xeroforms 40

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

161. BAND

MIT 93 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1958

Seite

Petzold, W., und A. Petzold, Notizen zur Cerimetrie. IV. Über die Ursachen der Störung bei der cerimetrischen, durch Ferroin indizierten Eisentitration in Gegenwart von Flußsäure. Mit 4 Textabbildungen 241

Pohl, F. A., und W. Bonsels, Die polarographische Bestimmung von Verunreinigungen in reinstem Indium. Mit 1 Textabbildung 108

Procházková, V., und V. Jára, Spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen in Wolframsäure. Mit 4 Textabbildungen 251

Rao, V. Panduranga, and G. Gopala Rao, A Fluorescence Test for Vanadium(V) with Resorcinol 406

Ruf, E., Photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung. II. Mitteilung. Mit 6 Textabbildungen 1

Schulek, E., und K. Burger, Beiträge zur jodometrischen Bestimmung von Phenol auch in Gegenwart von reduzierenden Stoffen 184

Suryanarayana Murthy, T., and D. V. N. Sarma, Separation of Thorium from Rare Earths 114

Szekeres, L., E. Sugár und É. Pap, Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. II. Hydrazinbestimmung mit Kaliumbromatmaßlösung . . . 38

Tomic, E., I.-M. Ladenbauer und M. Pollak, Beitrag zur Trennung des Urans von Thorium mittels Ionenaustausches und zur fluorimetrischen Uranbestimmung. Mit 4 Textabbildungen 28

Weiner, R., und E. Ney, Komplexometrische Titration von Chrom(III)-ion in Chromsäurelösungen 432

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (B. Lange) 42

Auslöschen der Cyanbanden bei der Spektralanalyse von Lösungen (V. D. Pisarev und T. A. Ivanova) 43

Infrarotanalyse (W. C. Schwemer, J. E. Murphy und J. Williamson; S. Tanaka und M. Ogawa) 43

Gaschromatographie (N. M. Turkel'taub, A. I. Koljubjakina und M. S. Selenkina; R. E. Davis und J. M. McCrea) Mit 1 Textabbildung 43

Elutionsvorrichtung für die Papierchromatographie und Papierionophorese (C. G. Honegger; C. G. Honegger) Mit 1 Textabbildung 45

Literatur (S. Kranz; G. Schwarzenbach; W. Brügel; L. J. Bellamy) 193

Säulenchromatographie (J. Radell und P. D. Hunt) 194

Gaschromatographie (O. Horn, U. Schwenk und H. Hachenberg; J. Janák; A. T. James und A. J. P. Martin; A. J. P. Martin und R. L. M. Synge) . . 194

Potentiometrische Titration von schwachen Säuren und Basen in verdünnter wäßriger Lösung (J. C. Gage) 195

Vervollkommnungen und Vereinfachungen in der Durchführungstechnik konduktometrischer Titrationen (A. P. Toropov und G. B. Pasovskaja) . . . 195

Anwendung der Zinkphosphatelektrode in der potentiometrischen Analyse (Z. I. Ivanova und P. N. Kovalenko) 196

Neuer Typus des Relaxationscoulometers (K. Sykut; K. W. Kramer und R. B. Fischer) 196

Polarographie (J. G. Mikelly und W. D. Cooke; S. S. Lord, R. C. O'Neill und L. B. Rogers; K. W. Gardiner und L. B. Rogers; G. Josepovits). Mit 2 Textabbildungen 197

Konduktometrische Hochfrequenztitrationen mit doppelt abgestimmtem Stromkreis (A. J. Arvia und P. H. Brodersen) 198

Neue substituierte 2,2′-Dipyridine und ihre gefärbten Komplexverbindungen mit Eisen (II) und Kupfer(I) (A. A. Schilt und G. F. Smith; A. A. Schilt und G. F. Smith) 199

Seite

Komplexe von Brenzcatechinviolett mit drei- und vierwertigen Metallen (O. Ryba, J. Cífka, D. Ježková, M. Malát und V. Suk; J. Cífka, O. Ryba, V. Suk, M. Malát) 199

Neuer Metallindicator „Fluoresceinkomplexon" (J. Körbl und F. Vydra; H. Diehl und J. L. Ellingboe) 200

Eosin als Indicator bei fällungsmaßanalytischen Bestimmungen der Halogenide und von Silberion (F. Zierra und M. C. Sánchez-Pedreño; E. Schulek und E. Pungor) 200

Überblick über die Entwicklung von Dithizonverfahren (G. Iwantscheff) . . 201

Extraktion von Metallverbindungen organischer Säuren (I. M. Korenman und F. H. Šejanova) 201

Anwendung physikalischer Grenzflächenerscheinungen in der chemischen Analyse (R. Dubrisay). 202

Thermostabilität analytischer Standards (Cl. Duval; C. Wadier und Y. Servigne; Cl. Duval) 202

Kristalldaten von einigen pulverförmigen N-Alkylsalicylaldimin-Chelaten (R. G. Charles und W. G. Johnston) 203

Thermogravimetrische Pyrolysekurven der Tetraphenyloborate von Natrium, Lithium, Quecksilber(I), Quecksilber(II) und Silber (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt) 203

Vereinfachte Thermowaage (P. N. Palei, I. G. Šentjurin und I. S. Skljarenko; A. B. Novoselova, Ju. P. Simanov, K. H. Semenenko und N. N. Krasovskaja) 203

Mikrowaage für Gasadsorptionsuntersuchungen und Gasdichtebestimmungen (A. W. Czanderna und J. M. Honig; E. W. Johnston und L. K. Nash; J. H. Simons, G. L. Scheirer jr. und H. L. Ritter) 204

Apparat für die Mikroanalyse inerter Gase (K. P. Florenskij) 204

Scheidetrichter zur Herstellung von reduzierenden Maßlösungen (G. F. Smith). Mit 1 Textabbildung 204

Automatische Titrationsapparatur (E. L. Duggan und V. L. Stevens; J. J. Lingane; C. F. Jacobson und J. Leonis; J. B. Neilands und M. D. Cannon) 205

Amperometrische Ultramikrotitration (M. N. Petrikova und I. P. Alimarin) 362

Anwendungen der Radioaktivität in der chemischen Analyse (T. Schönfeld und E. Broda) 362

Vermeidung von Verseuchungen (Contamination) bei der Überführung radioaktiver, pulverförmiger Präparate (T. J. Clark, J. S. Louloudes und C. C. Roan) 363

Massenspektrometrie (Metropolitan-Vickers) 363

Stabilität von Chelatkomplexen (W. R. C. Crimmin) 363

Stabilität der unlöslichen Anthranilate von Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Zink und Cadmium (J. K. Thompson und C. L. Wilson) 364

Nachweis der Stabilität wäßriger Tetraphenyloboratlösungen (S. S. Cooper). . 364

Thermische Zersetzung des Kupfersulfats (H. N. Terem und M. Tuğtepe) . . 364

Thermolysekurven der 2-Methyloxinate von Scandium, Thorium, Uran(VI) und den Seltenen Erden (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; J. P. Phillips, J. F. Emery und H. P. Price) 364

Infrarotspektren der Oxinverbindungen (J. P. Phillips und J. F. Deye) . . . 365

Natriumcarbonat als Urtitersubstanz (W. C. Easterbrook; Imperial Chemical Industries) 366

Dissoziationskonstanten von Diaminoglyoxim und seine Löslichkeit in Wasser (P.-E. Wenger, D. Monnier und I. Kapétanidis; E. Fischer) 366

Rutin (Quercetin-3-rutinosid) als neues analytisches Reagens (P. Szarvas, Z. Jarabin und L. Dede) 366

Variaminblau B als colorimetrisches Reagens (L. Erdey und F. Szabadváry) . 366

2-Hydroxy-3-naphthoesäure und ihre Derivate als analytische Reagentien (S. K. Datta; S. K. Datta) 367

Squalan als Standard (K. J. Sax und F. H. Stross) 368

Seite

Resazurinäthyläther und Resorufinäthyläther als Redoxindicatoren für die Stannometrie (E. Ružička; E. Ružička) 368
Metallindicatoren (J. Körbl und B. Kakáč; J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl und R. Přibil; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach; J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl, E. Kraus und R. Přibil) . . 368
Fast Girey als Indicator bei ÄDTA-Titrationen (H. Khalifa; H. Khalifa, M. R. Zaki und A. Farag) 370
Die p_H-Messung in stark sauren und stark alkoholischen Lösungen (K. Schwabe) 370
Bewertung von Analysenverfahren (V. V. Nalimov) 371
Acidimetrie und Alkalimetrie in nichtwäßrigen Medien (S. A. Celsi) 371
Beeinflussung der Bromatometrie durch die Menge der Bromide (É. Zöllner und E. Varga; É. Zöllner und E. Varga) 371
Untersuchung des Mechanismus der Mitfällung von Kationen mit Sulfiden (N. A. Rudnev und A. A. Mazur) 371
Schema der qualitativen Analyse unter Verwendung von Thiosalzen (G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria) 372
Selektive chelatometrische Titrationen von Metallionen mit Triäthylentetramin (C. N. Reilley und M. V. Sheldon) 372
Wasserbestimmung nach dem Karl Fischer-Verfahren (J. Kováč; H. A. Frediani) 373
Torsionswaage für das chemische Laboratorium (Z. Szabó und D. Király; Z. Szabó und D. Király) 373
Papierstreifenhalter für die Absorptionsspektroskopie (R. M. Horowitz und L. F. Atkinson) 373
Verbesserte Ausführung der „Trockenpistole" (G. F. Smith) 373
Verbesserter Aufnahmeapparat und verbesserte Verschlußkappe für Destillationskolonnen (N. C. Krouskop) 374
Destillationsapparatur (C. B. Kincannon und M. O. Baker) 374
Mikroelektrolysator (A. Solé). Mit 1 Textabbildung 374

II. Analyse anorganischer Stoffe

Chromatographische Trennung von Lithium und Magnesium (G. B. Maslova, E. A. Suslova und K. V. Čmutov) 116
Anwendung von Äthylendiamintetraacetat für die chromatographische Trennung von Rubidium und Caesium (A. P. Smirnov-Averin, G. B. Kostarev und N. N. Krot) 116
Kupfer und Mangan (H. M. Stevens) 116
Trennung des Kupfers, Nickels, Eisens und Bleis von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium (N. K. Pšenicyn, K. A. Gladyševskaja und L. M. Rjachova) 117
Magnesium (A. S. Babenko) 118
Mikrobestimmung von Calcium (A. M. Amin) 118
Quecksilber (V. Ševidec; V. Vašák und V. Ševidec; R. Wickbold; R. S. Saxena) 119
Aluminium (V. K. Zolotuchin; V. K. Zolotuchin) 120
Thallium (I. A. Sirotina und I. P. Alimarin) 120
Bestimmung von niederwertigem Titan in Gegenwart von zweiwertigem Eisen (L. I. Veselago) 121
Trennung von Titan(IV) und Chrom(III) durch Ionenaustausch-Chromatographie (I. P. Alimarin, T. A. Beljavskaja und L. A. Bažanova) 121
Zusammensetzung der Komplexverbindungen des Thoriums mit verschiedenen Aminopolycarbonsäuren (D. I. Rjabčikov und V. K. Beljajeva; M. J. Cabell) 122
Bestimmung kleiner Mengen Arsen als Molybdänbleau (D. N. Finkelštein und G. N. Krjučkova) 122
Antimon (A. I. Čerkesov und A. I. Busev; A. I. Želvis) 123
Wismut (A. I. Busev) 124

Seite

Extraktion von Rhodanidkomplexen des Niobs mit organischen Lösungsmitteln (K. V. Troickij) 124
Rotationsanalytische Untersuchungen an Tantaloxyd (D. Premaswarup und R. F. Barrow; D. Premaswarup) 125
Mikrobestimmung von Thiosulfat mit elektrolytisch erzeugtem Jod (M. A. V. Devanathan; Q. Fernando und P. Peries; M. A. V. Devanathan und Q. Fernando) 125
Schnellbestimmung kleiner Selenmengen (V. V. Pacuk) 125
Oxydation von dreiwertigem zu sechswertigem Chrom mittels Perchlorsäure (N. V. Belogorskaja, V. I. Petrašen und B. Z. Rudoi 126
Photometrische Bestimmung des Wolframs und Molybdäns in Form ihrer Rhodanidkomplexe (A. K. Babko und O. F. Drako) 126
Uran (B. E. Paige, M. C. Elliott und J. E. Rein) 126
Fluor (A. A. Guntz und M. Arène). Mit 1 Textabbildung 127
Mohrsche Methode zur Bestimmung von Chloriden (R. Belcher, A. M. G. MacDonald und E. Parry; A. J. Berry und J. E. Driver) 128
Verteilung von Polyjodiden zwischen wäßrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln (R. Bock und T. Hoppe) 128
Titrimetrische Bestimmung von Jodid-, Bromid- und Chlorid-Ion nebeneinander in einer Einwaage (A. S. Vorobjev; R. Berg) 128
Rhenium (V. Patrovský) 129
Eisen (A. Ringbom, S. Siitonen und B. Saxén) 130
Bestimmung von Eisen und Wolfram nebeneinander (F. H. Larumbe) 130
Abtrennung des „carrier"-freien Rutheniums von anderen Spaltprodukten (T. Kambara) 130
Palladium (N. K. Pšenicyn und G. A. Nekrasova; M. V. Bardin und Ju. S. Ljalikov) 131
Trennung des Rhodiums von Platin, Palladium und Iridium durch Ionenaustausch (E. W. Berg und W. L. Senn; M. L. Cluett, S. S. Berman und W. A. E. McBryde; W. M. MacNevin und E. S. McKay; W. M. MacNevin und W. B. Crummett) 132
Literatur (E. Thilo; W. Schäfer) 434
Kalium (E. D. Schall) 434
Indirekte photometrische Caesiumbestimmung (W. G. Krochta und M. G. Mellon) 435
Kupfer (J. F. Scaife; E. Somers; C. U. Wetlesen und G. Gran; L. J. A. Haywood und P. Sutcliffe; E. Somers und J. L. Garraway; P. Sutcliffe) 435
Jodometrische Kupfer- und Zinkbestimmung (S. Z. Haider und M. H. Khundkar; C. L. de Ligny, A. S. Hellendoorn, P. J. Seelen und D. v. Wijngaarden) 436
Gold und Palladium (M. Bobtelsky und J. Eisenstadter) 436
Magnesium und Erdalkalien (N. A. Ramaiah und Vishnu; P. F. Lott und K. L. Cheng; K. Drekopf und W. Winzen; N. M. Selivanova und G. A. Zubova, E. Pungor und E. É. Zapp) 437
Bestimmung von Cyanokomplexe bildenden Metallen über Bromcyan (E. Schulek; E. Schulek, E. Körös und J. Kéthelyi) 439
Cadmium (V. P. Razumova; F. P. Dwyer; E. Fisher, B. T. Estes und J. E. Rose; M. Bobtelsky und R. Rafailoff; M. Bobtelsky und R. Rafailoff) 439
Bor (C. A. Lucchesi und D. D. de Ford; Ch. E. White und D. E. Hoffman; Ch. E. White, A. Weissler und D. Busker) 440
Thermische Zersetzung der Chelate der Seltenen Erden mit den 5,7-Dihalogen-8.hydroxychinolinverbindungen (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt) 441
Bestimmung von vierwertigem Cer (L. Mráz, V. Simon und J. Zýka; V. Simon und J. Zýka) 441
Nachweis von Cer, Thorium, Blei, Calcium, Strontium und Barium nach dem Analysengang ohne Schwefelwasserstoff (H. El-Badry, F. R. M. McDonnell und C. L. Wilson; J. K. Thompson und C. L. Wilson) 442

Seite

Europium (T.-H. Chang) 442
Elektrolytische Galliumbestimmung (E. Reichel; H. Terrey und J. Thabit) 442
Indium (I. M. Korenman, F. R. Šejanova und R. V. Roščina) 443
Direkte Titration von Thiocyanat (M. J. Joshi) 443
Bestimmbarkeit des Siliciums als Silicovanadatmolybdatkomplex in Gegenwart von Phosphor, Eisen, Kupfer, Mangan und Titan (V. N. Galachova) 443
Heterometrische Titration von Zirkonium-Äthylendiamintetraacetat-Komplexen (M. Bobtelsky und R. Rafailoff) 444
Thorium (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; E. Picciotto und S. Wilgain) 444
Polarographische Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander (P. Spanyár, E. Kevei und M. Kiszel) 445
Bestimmung von Aziden, Halogenen und Sulfat durch Fällungaustauschreaktionen (E. Krejzová, V. Šimon und J. Zýka; E. Bányai und L. Erdey; V. Šimon und J. Zýka) 445
Phosphat (J. W. Robinson und Ph. W. West; P. Kajanne) 446
Colorimetrische und spektralphotometrische Bestimmung von Phosphor, Arsen und Germanium als Molybdänblau (F. Lucena-Conde und L. Prat; F. L. Hahn und R. Luckhaus; U. Bohnstedt und R. Budenz) 446
Trennung von Phosphat und Fluorid in Form der Silbersalze (J. Vřešťál, J. Havíř, J. Brandštetr und S. Kotrlý) 447

III. Analyse organischer Stoffe

Literatur (L. F. Fieser und M. Fieser; Holleman-Richter; A. McGookin; N. D. Cheronis; N. D. Cheronis und J. B. Entrikin; J. S. Fritz und G. S. Hammond; S. Siggia und H. J. Stolten; K. G. Stone; A. Weissberger; H. H. Hatt, T. Pearcey und A. Z. Szumer; J. A. Riddick und E. E. Toops jr.) 274

1. Elementaranalyse

Durchführung der organischen Halbmikroelementaranalyse in einer makroanalytischen Apparatur (A. I. Adibek-Melikjan und R. S. Sarkisjan) . . 278
Statistische Bewertung der Methoden der organischen Mikroelementaranalyse (M. Večeřa und D. Šnobl; J. Körbl; W. Zimmermann; M. Večeřa; W. Zimmermann; M. Večeřa und A. Spěvák; M. Večeřa und J. Bulušek) 278
Jodometrische Mikro- und Ultramikro-C-H-Bestimmung (J. Unterzaucher; J. Unterzaucher; J. Unterzaucher). Mit 2 Textabbildungen 279
Anwendung von Kobalt(II,III)-oxyd als Verbrennungskatalysator bei der organischen Elementaranalyse (L. Synek und M. Večeřa; A. Kurtenacker) 281
Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Silicium und Schwefel in schwefelhaltigen siliciumorganischen Verbindungen (V. A. Klimova und Je. G. Bereznickaja; V. A. Klimova, M. O. Koršun und Je. G. Bereznickaja; M. O. Koršun und H. C. Ševeleva) 281
Colorimetrische Bestimmung von Aminostickstoff in gefärbten Lösungen (C. E. Weill und A. Bedekian) 281
Phosphor, Antimon (M. Jureček und J. Jeník; M. Jureček und J. Jeník; K. Stoll; J. Jeník) 282
Schwefel (M. Večeřa und D. Šnobl; M. Večeřa) 283
Chlorbestimmung in organischen Substanzen mit hohem Chlorgehalt (R. Belcher und A. L. Godbert; J. Estevan und J. Serra) 283
Bestimmung von Chlor und Brom (M. Večeřa und J. Bulušek; W. Grote und H. Krekeler; W. Schöniger; G. Kainz und A. Resch; M. Večeřa; J. Bognár und J. Vereskői) 284
Filtrationsapparatur für die organische Analyse (A. N. Fletcher) 375
Abtrennung von Kohlenstoff als Bariumcarbonat bei Untersuchungen mit Verbindungen, die ^{14}C enthalten (L. H. Adcock; D. D. van Slyke) 375
Bestimmung von Kohlenstoff-14 in organischem Material (J. Horáček und D. Grünberger; J. Körbl; S. G. Simpson; B. Bloom) 375

Seite

Mikronachweis von Kohlenstoff und Stickstoff (J. B. Niederl und J. A. Sozzi; O. Mendius; J. A. Sozzi und J. B. Niederl 376
Stickstoffbestimmung (S. P. Vango; E. B. Hershberg und L. Southworth; W. J. Kirsten; W. J. Kirsten und B. W. Grunbaum; H. Gysel) 376
Sauerstoff (R. Fort; W. Zimmermann; I. J. Oita und H. S. Conway) 377
Bestimmung sehr geringer Mengen von Schwefel und Chlor in organischen Substanzen (R. Wickbold; R. Wickbold). Mit 1 Textabbildung 377

2. Qualitative und quantitative Analyse

Literatur (F. Hecht und M. K. Zacherl) 46
Bestimmung von Verbindungen mit der Allyl-Gruppe (A. Berka und J. Zýka) 46
Bestimmung von Hydrochloriden tert. Amine neben Hydrochloriden unacetylierbarer Amine (I. Gyenes) 47
Massenspektrometrische Analyse aliphatischer Aldehyde (J. A. Gilpin und F. W. McLafferty) 47
Papierionophorese von Aldehyden und Ketonen (O. Theander; A. B. Foster). 47
Maßanalytische Bestimmung organischer Säuren (J. S. Fritz und S. S. Yamamura; R. H. Cundiff und P. C. Markunas) 48
Papierchromatographische Trennung der höheren Fettsäuren und ihrer Glyceride (A. Holasek und J. Fries; J. Fries, A. Holasek und H. Lieb; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 48
Papierchromatographische Bestimmung von Hydroxystearinsäuren (K. Winsauer) 49
Spezifischer Nachweis von Ameisensäureestern (O. A. Guagnini und E. E. Vonesch) 50
Fettsäureamide (H. P. Kaufmann und K.-J. Skiba) 50
Bestimmung des Oxetanringes (R. T. Keen) 50
Kinetische Analyse von Gemischen von D, L- und meso-Dibrombernsteinsäure (L. C. King und M. Fefer) 51
Identifizierung schwacher organischer Säuren (Phenole) (A. I. Biggs) 51
Trennung und Identifizierung der isomeren Mononitro-o-toluidine (A. Waksmundzki, J. Oščik und Z. Frelek) 51
Bestimmungsmethode für Diphenylthioharnstoff (F. Hernández-Gutiérrez) . 52
Bestimmung von Anthrachinon (M. Matrka und Z. Ságner) 52
Papierchromatographische Trennung einiger Anthrachinon- und Anthron-Derivate (L. Stárka und A. Vystrčil) 52
Bestimmung von einzelnen Bestandteilen der sogenannten Picolinfraktion (B. Melchiar) 53
Nachweis von Piperazin und α-Dimethylpiperazin (B. Berisso) 53
UV-spektrophotometrische Bestimmung des Phenoxthins (F. Capitán-Carcía und R. Parellada-Bellod; E. Ferrario) 54
Titration von Olefinen in Anwesenheit von Quecksilber(II)-chlorid als Katalysator (J. W. Miller und D. D. DeFord) 284
Mikroidentifizierung der niederen aliphatischen Alkohole, der O-Alkyl- und N-Alkylgruppen (M. Večeřa, J. J. Gasparič und A. Spěvák; M. Večeřa und J. Gasparič; J. Gasparič und M. Večeřa) 285
Bestimmung tertiärer Alkohole auf Grund der Dehydratisierungsreaktion in Gegenwart von Toluolsulfonsäure als Katalysator (L. N. Petrova und Je. N. Novikova) 286
Colorimetrische Bestimmung von 1,2-Propandiol (L. R. Jones und J. A. Riddick; L. R. Jones und J. A. Riddick; G. O. Curme und F. Johnston) . . 286
Identifizierung organischer Sulfide (J. Gasparič, M. Večeřa und M. Jurečeк; M. Jurečeк, M. Večeřa und J. Gasparič; M. Večeřa, J. Gasparič, D. Šnobl und M. Jurečeк) 287
Infrarotspektren von etwa 100 organischen Stickstoffverbindungen (K. Nakanishi, T. Goto und M. Ohashi) 287
Analytische Methoden zur Bestimmung von Formaldehyd und von Glyoxylsäure (A. R. Ronzio) 288

Seite

Polarographische Bestimmung des 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrils sowie der aliphatischen und aromatischen Nitrile (M. I. Bobrova und A. N. Matvejeva) 288
Bestimmung von Essigsäureanhydrid in Mischungen mit Essigsäure (T. Ellerington und J. J. Nicholls) 289
Bestimmung von vicinalen Glykolen (R. J. B. Reddaway) 289
Nachweis von Äthylenoxyd (V. A. Pokrovskij) 290
Bestimmung des bei der Oxydation wasserlöslicher Kohlenhydrate verbrauchten Perjodats (G. O. Aspinall und R. J. Ferrier; J. S. Dixon und D. Lipkin; P. Fleury und J. Lange) 290
Nachweis verschiedener Zuckerarten (H. Zahnd und S. Sandler) 290
Säulenchromatographische Abtrennung von Talosamin von anderen 2-Aminohexosen (M. J. Crumpton; S. Gardell) 291
Thermische Differentialanalyse von Polyglucosanen (H. Morita) 291
Polychromer Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe (W. Albersmeyer und G. Krampitz; H. Roth) 292
Polarographische Bestimmung von m-Dinitrobenzol im Gemisch mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol (J. Roubal und J. Zdražil) 292
Papierchromatographisches Verhalten von N-Arylaminonaphthalinsulfonsäuren und Derivaten (J. Latinák und L. Skalický; J. Latinák u. Mitarb.) 293
Mikrobestimmung von 2-Aminothiophenol und Mikronachweis verschiedener SH-Verbindungen mit Äthoxyresazurin und Äthoxyresorufin (E. Ružička; E. Ružička) 293
Bestimmung von Phenolen und Carbonsäuren (I. Gyenes; I. Gyenes) 294
IR-Bestimmung aromatischer N-Alkyl- und N-Alkyl-N-hydroxyalkylamine (K. Whetsel, W. E. Roberson und M. W. Krell) 295
Papierchromatographische Trennung von Hydrazoverbindungen (M. Večeřa, J. Petránek und J. Gasparič) 295
Polarographische und oscillographische Unterscheidung von Estern der Phthalsäuren (A. Ryvolová) 296
Bestimmung von Terephthalsäure neben p-Toluylsäure (J. Valcha) 296
Polarographische Bestimmung der Derivate von Anthrachinon und Anthron (L. Stárka, A. Vystrčil und B. Stárková; L. Stárka und A. Vystrčil; L. Stárka und A. Vystrčil) 297
Bestimmung von Nitrocyclohexan (B. L. Moldavskij und I. I. Ivanova) . . . 297
Verwendung von Schmelzreaktionen mit Benzoylperoxyd in der organischen Tüpfelanalyse (F. Feigl und E. Silva) 448
Gasverteilungschromatographische Analysen von Kohlenwasserstoffgemischen (L. J. Nunez, W. H. Armstrong und H. W. Cogswell) 449
Papierchromatographie der Xanthogenate von Alkoholen (R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich) 449
Sichtbarmachung der Phorphorsäureester auf Papierchromatogrammen (L. Macho; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) 449
Bestimmung von Sulfoxyden (R. R. Legault und K. Groves; D. Barnard und K. R. Hargrave) 450
Bestimmung organischer Hydrazinderivate (B. Singh und S. S. Sahota; B. Singh und R. Singh) 450
Gravimetrische Mikrobestimmung von Carbonylgruppen (T. S. Ma, J. Logun und P. P. Mazzella; W. Schöniger, H. Lieb und K. Gassner) 451
Bestimmung von Methylvinylketon allein und im Gemisch mit seinem Polymeren (B. Buděšínský, K. Mňouček, F. Jančik und E. Kraus) 451
Nachweis von Carbonsäuren (R. E. Kepner, A. D. Webb, R. L. King und A. D. Bond; R. M. Ikeda, A. D. Webb und R. E. Kepner) 452
Papierchromatographie aliphatischer gesättigter Monocarbonsäuren (F. Baykut und S. Baykut; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 453
Hochspannungspapierelektrophorese von nichtflüchtigen organischen Säuren und ihren Mischungen mit Aminosäuren (D. Gross; H. Berbalk und O. Schier; D. Gross) 453

Seite

Halbmikrobestimmung von Acetyl- und C-Methylgruppen (T. Sudo, D. Shimoe und T. Tsujii; G. Kainz; E. Wiesenberger; W. Schöniger, H. Lieb und M. G. El Din Ibrahim) 454
Maßanalytische Bestimmungen von Cholin (C. Soye) 455
Bestimmung von halogenierten Säuren auf Papierchromatogrammen (M. H. Hashmi; M. H. Hashmi und C. F. Cullis) 455
Bestimmung von Hexosaminen (O. W. Neuhaus und M. Letzring; L. A. Elson und W. T. J. Morgan; G. Blix) 456
Trennung der homologen Phenole und Kresole (D. White und G. A. Vaughan) 456
Volumetrische Schnellbestimmung von Hydrochinon mit Eisen(III)-chloridlösung (Ch. B. Jordan) 457
Spezifischer Tüpfelnachweis für p-Nitranilin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (F. Feigl und C. Stark-Mayer) 457
Bestimmung der o- und p-Isomeren von Hydroxyazofarbstoffen (O. A. Stamm und H. Zollinger; W. Grassmann und K. Hannig) 458
Bestimmung von Salicylaldehyd, Salicylsäure und Salicylsäureester mittels Fluorescenz (I. Simonyi und G. Tokár; I. Simonyi und G. Tokár) . . . 459
Bestimmung der Benzolcarbonsäuren der Formel $C_6H_x(CO_2H)_{6-x}$ (J.-E. Germain, J. Montreuil und P. Koukos) 459
Identifizierung der Anthrachinonsulfonsäuren (M. Večeřa und J. Borecky) . 459
Trennung und Identifizierung einiger Terpene (R. A. Bernhard) 460
Infrarotanalyse von α-Halogen-cyclopentanonen (F. V. Brutcher jr. und N. Pearson; R. N. Jones, D. A. Ramsay, F. Herling und K. Dobriner; E. J. Corey und H. J. Burke) 460
Polarographie von N-haltigen heterocyclischen Verbindungen (J. Volke) . . 461

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Papierchromatographische Verfahren für die Lebensmittlkontrolle (J. Peltzer; J. Peltzer) 132
Feuchtigkeitsbestimmung durch das Infrarotverfahren in der Lebensmittelanalytik (F. Schierbaum) 133
Beurteilung der Süßmoste bei der amtlichen Lebensmittelkontrolle (J. Koch) . 133
Bestimmung von Methylalkohol in äthanolhaltigen Fruchtsäften oder aus diesen hergestellten Zubereitungen (G. Le Moan) 134
Polarographische Bestimmung von Schwermetallkationen in Wein (J. Bonastre und R. Pointeau). Mit 1 Textabbildung 134
Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol in Äthylalkohol und Branntweinen (G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff; G. Denigès) 135
Trennung natürlicher Fettsäuren (M. Jáky; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 135
Methoden der Butterkontrolle (M. Sode-Mogensen) 136
Anwendung der UV-Sprektrophotometrie zur Qualitätsprüfung der Nahrungsfette (J. P. Wolff) 137
Phosphorsäurebestimmung im Getreide (W. Seibel; P. Lederle; S. Gericke und D. Kurmies; P. Laske) 137
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in Milch und Käse (A. J. v. d. Have und H. Mulder) 137
Indirekte polarographische Bestimmung des Ammoniaks und der flüchtigen aliphatischen Amine (R. Pleticha und V. Štefan) 138
Spektrophotometrische Bestimmung von Kupferspuren in Kochsalz (J. M. Rafols Rovira) 138
Papierchromatographischer Nachweis von Vanillin und Äthylvanillin (J. Desbusses und P. Desbaumes; W. R. Gailey) 139
Bestimmung von Vanillin durch UV-Absorption (D. T. Englis und L. A. Wollermann; H. W. Lemon; D. T. Englis und D. J. Hanahan) 139
Chromatographie der durch das Nahrungsmittelgesetz zugelassenen Farbstoffe (O. A. Valenciano und A. Ibarra; O. A. Valenciano und A. Ibarra; O. A. Valenciano und A. Ibarra) 140

Seite

Bestimmung des Capsaicingehaltes von Paprika (P. Spanyár, E. Kevei und M. Kiszel) 140
Vitamine (W. Frömel; T. P. Vorchovceva und Je. I. Šurikova; W. E. Parker und W. D. McFarlane; K. J. Hivon und F. W. Quackenbush; E. Usdin und J. Porath) 141
Titration von Säuren in Getränken (J. Koch und G. Schiffner; H. Woidich, L. Schmid und H. Gnauer) 461
Photometrische Bestimmung von Eisen und Kupfer in Rot- und Weißweinen (W. M. Banick und G. F. Smith) 461
Papierchromatographische Abtrennung und oxydimetrische Bestimmung von Sorbit im Wein (K. Täufel und K. Müller; K. Täufel und K. Müller; W. E. Trevelyan, D. P. Procter und J. S. Harrison; M. L. Wolfrom und J. B. Miller; F. Rappaport, I. Reifer und H. Weinmann) 462
Bestimmung von Cer in Whisky (J. Pro und R. A. Nelson; N. Conca und C. Merritt jr.) 463
Nachweis von technischem Invertzucker in Honig (S. N. Mitra und R. K. Chatterji) 464
Berechnung des Anteils an Magermilchpulver in Brot mit Hilfe der Formoltitration (H. Shipstead) 464

2. Analyse von Materialien der Industrie des Handels und der Landwirtschaft

Literatur (M. Zimmermann) 54
Atmosphärische Luft (N. A. Renzetti; W. A. Baum und L. Dunkelman; F. E. Littman und C. W. Marynowski; R. M. Fournier und M. Person; R. M. Fournier und M. Person) 54
Wasser (H. Lecoq; K. Czike und C. P. Fodorné; R. W. Hummel; E. D. Goldberg und H. Brown; Joint A.B.C.M.-S.A.C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents; G. Gad und W. Hoppe) 55
Colorimetrische Bestimmung von Zinn in Nichteisenmetallen (M. Kojima) . . . 58
Kupferlegierungen (I. Bozsai; H. Lilie; H. Wiedmann; S. Barabas und W. Ch. Cooper) 58
Mikromaßanalytische und polarographische Bestimmung von Thalliumspuren F. A. Pohl und K. Kokes) 61
Aluminiumlegierungen (S. Wakamatsu; C. Scharrnbeck; G. Venturello und A. M. Ghe; G. Venturello und A. M. Ghe) 61
Arsenbestimmung in Blei (Ju. Ju. Lurje und A. N. Minenko; H. Gotô und S. Ikeda) 63
Polarographische Bestimmung von Zinn in antimonhaltigen Bleilegierungen (S. Shinagawa, T. Murata und T. Yoshida) 64
Bestimmung geringer Mengen Calcium, Magnesium und Aluminium in Titan (H. Gotô und S. Takeyama) 64
Bestimmung von Uran neben Wismut in Wismut-Uranlegierungen (R. A. J. Shelton; R. S. Sen Sarma und A. K. Mallik) 65
Photometrische Bestimmung von Spuren Eisen in Wismut (D. G. Holmes) . . 65
Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Wolframgehalte in Tantal, Titan iund Zirkonium (P. Greenberg) 66
Mikrographische Nachweismethode von Wasserstoff in Uran (A. Robillard und D. Calais) 67
Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Wolfram in Uran- Tantal-Wolframlegierungen (C. E. Bricker und G. R. Waterbury; G. Heyne) . 67
Eisen, Stahl (R. Brühlmann und L. Platti; A. H. Jones; H. Gotô, S. Ikeda und S. Watanabe; H. Gotô und Y. Kakita; W. T. Elwell und H. N. Wilson; W. T. Elwell und H. N. Wilson; E. Piper und H. Hagedorn; S. Wakamatsu; P. H. Scholes; L. Erdey und K. Vigh; N. V. Chimčenko; S. J. Kalašnikov und N. P. Kičin) 68
Schnellanalyse von Magnetit und Ilmenit (I. Iwasaki, T. Katsura, M. Yoshida und T. Tarutani) 72
Bestimmung von Calciumspuren in Alkalichloridkristallen (J. Trnka) 73

Seite

Bestimmungsmethode von Kohlenstoff in Brom (M. Codell und G. Norwitz) . 73
Bestimmung von Glykolat in roher Carboxymethylcellulose (M. Easterwood) 74
Ungesättigtheit von Butylkautschuk (L. R. McNall und L. T. Eby; S. G. Gallo, H. K. Wiese und J. F. Nelson; L. L. Currie) 74
ε-Caprolactam (J. Franc und J. Knížek; P. Čefelin und E. Šittler) 74
Reagens zum Nachweis von Phosgen (H. F. Liddell) 75
Erfassung kleiner Mengen von Chlor aus Rückständen von Pflanzenschutzmitteln (Analytical Methods Committee) 75
Fluorimetrische Bestimmung von freiem Cyanwasserstoff in Äthyldimethylphosphoramidocyanid (Tabun) (J. S. Hanker, R. M. Gamson und H. Klapper) 76
Analyse von Alkoxysulfaten (J.-A. Gautier und J. Renault) 76
Quantitative Bestimmung von nichtionischen Netzmitteln (J. C. Griffith) . . 77
Colorimetrische Bestimmung von Mangan in pflanzlichem Material mit Formaldoxim (E. G. Bradfield) 77
Trennung der Aglucone in Gerbstoffen (W. Grassmann, H. Endres, W. Pauckner und H. Mathes; F. Vorsatz; H. Balzer) 77
Stickstoffbestimmung in organischem Material (N. Gálvez Morales und E. Soto Rodríguez) 205
Direkte Titration von Wasser mit Essigsäureanhydrid (J. A. Barltrop und K. J. Morgan) 206
Bestimmung von Lipoperoxyden (B. Coleby; J. Glavind und S. Hartmann; J. Glavind und S. Hartmann; G. Loftus-Hills und C. C. Thiel) 206
Colorimetrische Bestimmung von Chloroform in Tetrachlorkohlenstoff (Ch. D. Hildebrecht) 207
Feststellung des Gehaltes von p-Nitrochlorbenzol in o-Nitrochlorbenzol (M. A. Portnov und L. A. Muzyčenko) 208
Bestimmung von 4-Aminodiphenyl in technischem Diphenylamin (H. E. Stagg und R. H. Reed; W. G. Brown) 208
Potentiometrische Bestimmung kleiner Gehalte von 3-Nitrotoluol in 2-Nitrotoluol (M. A. Portnov und B. I. Tomilov) 209
Eisenbestimmung bei der „Blattanalyse“ (D. J. D. Nicholas, C. P. Lloyd-Jones und D. J. Fisher) 209
Pflanzenaschen, Böden (H. Kick und R. Bucher; G. Gettkandt) 209
Spektrographische Bestimmung der Spurenelemente in Kohlenaschen (I. Benkö und G. Szádeczky Kardoss) 210
Photometrische Bestimmung von Silicium, Aluminium, Eisen, Titan und Phosphor nebeneinander in Brennstoffaschen (W. Radmacher und W. Schmitz) 210
Germaniumbestimmung in Kohle und Kohleaschen (W. J. Campbell, H. F. Carl und Ch. E. White) 211
Charakterisierung der Herkunft und Qualität von Braunkohlenteeren (R. Klimke und K. Blass) 212
Bestimmung der sauren Bestandteile in hydrierten Teerdestillaten (W. Hesp und J. Czermann; B. Meissner) 213
Nachweis und IR-spektrometrische Bestimmung von 2,3-Cyclopenteno-5-methylpyridin sowie von 2, 3, 4-Trimethylpyridin in Xylidinfraktionen (S. Tanaka und H. Arakawa) 213
Erdöl und Erdöldestillate (H. Luther und H. Jesse; M. Blumer; R. D. Schwartz und D. J. Brasseaux; K. H. Nelson, M. D. Grimes und B. J. Heinrich) 214
Bestimmung von Calcium- oder Zinkadditiven in Schmierölen und Konzentraten (P. B. Gerhardt und E. R. Hartmann) 215
Maßanalytische Bestimmung von Zink in Holzimprägnierungslösungen (W. J. Wilson; W. J. Wilson) 216
Analyse von intakter und geschädigter Cellulose sowie von Cellulosederivaten (R. T. O'Connor, E. F. DuPré und E. R. McCall) 216
Halbmikrobestimmung von Cellulose und Pentosanen im Holzstoff (L. N. Možeiko und V. R. Jaunzems) 217
Genauigkeit der Stickstoffbestimmung nach Devarda in Nitrocellulosen Y. Lacroix und N. Bugat) 217

Seite

Strukturanalyse von stark cyclisch gebauten gesättigten Kohlenwasserstoffpolymeren (J. C. Abrahamse, C. Boelhouver und H. I. Waterman; K. van Nees und H. A. van Westen; C. Boelhouwer und H. I. Waterman; J. C. Vlugter, H. I. Waterman und H. A. van Westen, C. Boelhouwer, J. van Steenis und H. I. Waterman; C. Boelhouwer und H. I. Waterman; C. Boelhouwer, E. J. Mouton, P. van der Wal und H. I. Waterman) 217
Bestimmung von Mercaptobenzthiazol in den technischen Produkten Kaptax und Altax (G. Blöckinger) 218
Titriermethode zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen (A. Chwalla, A. Martina und F. Becke; E. Bene und K. Géczy) 218
Reinheitsprüfung von sauren Triphenylmethanfardbstoffen (J. Dobáš) 219
Säurezahl des aus Malerfarben extrahierten Leinöls (L. J. David; E. W. Diener und S. Wertan) 219
Gravimetrische Bestimmung der Medulla in Wolle (D. A. Ross und J. B. Speakmann; P. R. McMahon) 220
Schädlingsbekämpfungsmittel (D. J. Higgons und W. H. Stephenson; J. Epstein, M. Demek und V. C. Wolff jr.; D. Harvey und G. E. Penketh) 220
Bestimmung von Kobaltzusätzen in Mineralgemischen für die Tierernährung (W. A. C. Campen und H. Dumoulin; W. A. C. Campen und H. Geerling) . 222
Mikrochemische Bestimmung von Nicotin in Tabak (G. Gorbach und H. Kögler) 223
Papierchromatographische Untersuchung der Polyphenole im Tabak (M. K. Mikhailov) 223
Literatur (R. Quack; O. Fuchs; R. König; AGFA; Th. H. Durrans; W. Reppe) 298
Atmosphärische Luft (F. D. Krivoručko) 299
Wasseruntersuchung (A. I. Šatenštejn und Ja. M. Varšavskij; A. I. Šatenštejn, Je. A. Jakovleva, S. F. Suzdalceva und N. P. Antipova) 300
Apparat zur Bestimmung des Gasgehaltes in Metallen nach der Vakuumschmelzmethode (Z. M. Turovceva, N. F. Litvinova, G. V. Michailova, A. S. Noskov und R. Š. Chalitov; G. V. Michailova, Z. M. Turovceva und R. Š. Chalitov) 301
Bestimmung des von Metallen eingeschlossenen Wasserstoffs (M. Kotyk, J. K. Magor und H. M. Davis) 301
Chelatometrische Zinnbestimmung in kupferhaltigen Legierungen (J. Kinnunen und B. Wennerstrand, I. Sajo; J. Körbl, R. Přibil, und A. Emr) . 302
Spanloser Nachweis des Aluminiums in einigen Legierungen (R. B. Golubcova; V. I. Kuznecov und R. B. Golubcova) 302
Bestimmung von Molybdän in Titanlegierungen durch Fällung aus homogener Lösung mit Thioacetamid (W. N. McNerney und W. F. Wagner) 303
Bestimmung des Niobs in Anwesenheit großer Titanmengen (A. I. Ponomarev und A. Ja. Šeskolskaja) 303
Aktivierungsanalyse von Fremdmetallspuren in Wolfram mit Hilfe eines Scintillationsspektrometers (J. F. Cosgrove und G. H. Morrison; H. B. Knowles; H. Yagoda und H. A. Fales) 304
Analyse von Rückständen aus Roheisen und Gußeisen (A. Wittmoser, H. Bockshammer und W. D. Gras) 304
Photometrische Schnellbestimmung von Molybdän in Ferromolybdän (S. Mizoguchi) 304
Bromhelianthinverfahren zur Bestimmung des Mangans in hochlegierten Stählen und Duraluminium (L. G. Gein) 305
Komplexometrische Bestimmung kleiner Bariummengen mit potentiometrischer Endpunktsanzeige in reinen Bariumsalzlösungen und in Legierungen auf Nickelbasis (L. Ja. Poljak) 305
Bestimmung kleiner Siliciumgehalte in Nickel und Nickellegierungen (T. R. Andrew) 306
Schwefelbestimmung in Nickel (C. L. Luke) 307
Trennung des Berylliums von Eisen, Aluminium und Titan durch Ionenaustausch (M. N. Nadkarni, M. S. Varde und V. Z. Athavale) 307

Seite

Bestimmung des Borgehaltes in Gesteinen nach dem Verfahren der Neutronenanalyse (V. K. Christianov und G. I. Panov) 308
Nachweis von Fluorid in Calciumphosphat (E. H. Vogelenzang; G. J. Mulder und E. M. Aarts) 308
Bestimmung des Phosphatgehaltes in Bauxiten (L. Erdey und V. Fleps; I. Berenblum und E. Chain) 309
Spektralanalytische Bestimmung von Scandium in Mineralien, Erzen und deren Verarbeitungsprodukten (S. M. Solodovnik, A. K. Rusanov und A. I. Kondrašina) 309
Potentiometrische Bestimmung von Vanadium in Schlacken und Erzen von Schwermetallen (L. Bloch und R. A. J. Thienpont; W. Werz; H. Blumenthal) 309
Colorimetrische Bestimmung von Molybdän in Scheeliterzen und Konzentraten (R. P. Hope) 310
Spektralanalytische Bestimmung von Uran in Erzen und deren Umarbeitungsprodukten (N. G. Morozova) 311
Spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Fluor in Gesteinen (R. P. Hollingworth) 311
Bestimmung des metallischen Zinks in Zinkoxyd (H. J. Allsopp) 312
Schnellbestimmung des ferromagnetischen Metallgehaltes in teilweise reduzierten Metalloxyden (F. J. Schmidt) 312
Eisenbestimmung im Glas (W. Geilmann und G. Tölg; R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla) 313
Bestimmung von Nitrat oder Chlorid in Natriumhydroxydlösungen (G. Gabrielson und B. Andersson) 313
Anwendung der Chelatometrie zur Untersuchung galvanischer Kupfer- und Nickelbäder (K.-H. Braun) 313
Phosphate (R. Raemaekers; B. Raistrick, F. J. Harris und E. J. Lowe; W. Dewald, H. Schmidt und K.-H. Neeb) 314
Photometrische Bestimmung von Harnstoff in flüchtigen Rostschutzmitteln (R. L. LeMar und D. Bootzin; S. Natelson, M. L. Scott und C. Beffa) 315
Atmosphärische Luft (N. S. Kuziatina; R. G. Drew und E. King; Je. A. Peregud und B. S. Bojkina) 378
Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak in Gasmischungen (Y. Kauko und S. Döger) 379
Erdgas, Grubengas (J. Tóth und L. Gráf; J. Janák und K. Tesařík; W. Schuhknecht und H. Schinkel; P. Michaelis; W. Schuhknecht, W. Stetzer und H. Schinkel) 380
Wasser, Abwasser (B. Kahn, D. K. Smith und C. P. Straub; Joint A.B.C.M.-S. A. C. Committee; T. N. Kleinert und W. Wincor; A. Ladenburg; R. Strebinger; T. N. Kleinert und W. Wincor; Joint A.B.C.M.-S.A.C. Committee; G. W. Daues und W. F. Hamner; W. L. Bird und C. H. Hale) 381
Gleichzeitige polarographische Bestimmung von Wismut und Antimon in Kupfer (Y. Yamazaki) 383
Kupferlegierungen (K. Yasuda und K. Amano; K. Yasuda und K. Amano) . 384
Bestimmung von Aluminium und Kupfer in Zinkspritzgußlegierungen (M. Kojima; K. W. Kraus und G. E. Moore) 384
Spektralanalytische Bestimmung des Magnesium-, Zink-, Vanadium- und Chromgehaltes von Reinaluminium (L. Erdey, E. Gegus und E. Kocsis; L. Erdey, E. Gegus und E. Kocsis) 384
Trennung und Bestimmung von Spuren Bor in Silicium (L. Ducret und P. Seguin; J. Coursier, J. Huré und R. Platzer; T. Philipson; L. Ducret) 385
Wismutlegierungen (J. W. Edwards und G. W. C. Milner; T. L. Marple, E. P. Przybylowicz und D. N. Hume; G. W. C. Milner und J. W. Edwards; G. W. C. Milner und G. A. Barnett; C. W. Gill und H. E. Peterson; A. Bacon und G. W. C. Milner; G. W. C. Milner und J. W. Edwards; K. A. Kraus und F. Nelson; M. Malát, V. Suk und O. Ryba; P. F. Thomason, M. A. Perry und W. M. Byerly) 386

Seite

Eisen, Stahl (H. Kráchter und W. Jäger; F. Marion und R. Faivre; E. Houdremont, P. Klinger und G. Blaschczyk; P. Klinger und W. Koch; F. Meunier und P. Flament; M. Urbain; S. Muir und A. D. Ambrose; S. Muir und A. D. Ambrose; I. U. Martinčenko und A. M. Bondarenko; W. F. Sanders und Ch. H. Cramer; U. T. Hill; E. Schöffmann und H. Malissa; A. Sakihama; A. Sakihama; J. Doležal und J. Novák; J. Doležal) 388
Bestimmung von Kobalt in Kobalt-Platinlegierungen (D. H. Wilkins und L. E. Hibbs) 392
Photometrische Bestimmung von Zink in Nickelmetall (S. Yokosuka) . . . 393
Bestimmung der Kationenaustauschfähigkeit von Ton- und Glimmermineralien (S. P. Mitra und D. Prakash; C. J. Schollenberger) 393
Analyse von Silicaten mit Hilfe des Ionenaustausches (J. Yoshimura und H. Waki) 393
Bestimmung von Rubidium und Cäsium in Gesteinen, Mineralien und Meteoriten (M. J. Cabell und A. A. Smales) 394
Bestimmung von Germanium in Mineralien und in Konzentraten (Gh. Sauvenier und G. Duyckaerts; Gh. Sauvenier und G. Duyckaerts) 395
Spektrophotometrische Uranbestimmung mit Oxin nach vorhergehender Trennung von Thorium, Wismut in Erzen durch Extraktion mit Tributylphosphat (A. R. Eberle und M. W. Lerner) 395
Bestimmung von Thorium und Seltenen Erden in Monazit (J. Clinch und E. A. Simpson; L. A. Sarver und P. H. M.-P. Brinton; A. Jewsbury und G. H. Osborn) 396
Photometrische Wolframbestimmung in Erzen (H. Nishida) 396
Bestimmung von Mikrogrammengen Uran (J. Korkisch, M. R. Zaky und F. Hecht; E. Hahofer und F. Hecht; F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak und A. Thiard) 396
Spektrophotometrische Bestimmung sehr kleiner Mengen Aluminium und Eisen in Alkaliverbindungen (H. Awaya, S. Miyoshi und K. Motojima) . 397

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Systematische Untersuchungen zur elektrophoretischen Analyse von Drogen und Chemikalien (Y. Kinoshita und S. Moriyama; Y. Kinoshita, S. Moriyama und T. Shimizu) 224
Die Dead stop-Methode und ihre Anwendungsmöglichkeit in der pharmazeutischen Analyse (G. Dušinský; E. Salomon; G. B. Levy, J. J. Murtaugh und M. Rosenblatt). Mit 1 Textabbildung 224
Polarometrische Titrationen von organischen Basen mit Lösungen komplexer Metallverbindungen (V. Schillerová und J. Zýka; M. Čiháková und J. Zýka) 225
Nachweis wasserlöslicher jodhaltiger Kontrastmittel (N. Koike) 225
Nachweis von Barbitalen (P. Relyveld) 226
Jodchlorometrische Bestimmung von Barbitursäurederivaten (L. I. Rapaport) 226
Nachweis geringer Mengen Eugenol, Isoeugenol und Vanillin (F. Meyer und E. Meyer) 227
Bestimmung von Chloramphenicolcinnamat (F. A. Robinson, M. E. Wright und J. R. Whittingham) 227
Bestimmung von Salicylsäure in Acetylsalicylsäure und Aspirintabletten (C.W. Strode jr., F. N. Stewart, H. O. Schott und O. J. Coleman; L. J. Edwards, D. N. Gore, H. D. C. Rapson und M. P. Taylor) 227
Gewichtsanalytische und polarometrische Bestimmung von zwei Derivaten der Xanthen-9-carbonsäure (J. Kráčmar und Z. Stejskal) 228
Photometrische Bestimmung von Aloin (R. Paris und M. Durand) 228
Oxydimetrische Bestimmung von N-(2-Diäthylaminoäthyl)-phenothiazin (Diparcol) (G. Dušinský) 229
Mikronachweis des Antibioticums Aureomycin (P. L. Payton, M. Cefola und L. K. Yanowski) 229
Isolierung von Streptomycin aus Kulturflüssigkeiten (J. Hoffman, M. Heřmanský, H. Paříková und J. Doskočil) 230
Bestimmung von Streptomycin und Mannosidostreptomycin in Kulturflüssigkeiten und Halbprodukten der Streptomycingewinnung (B. P. Bruns, V. D.

Seite

Karceva, Je. M. Savickaja und A. A. Korobickaja; Je. M. Savickaja, B. P. Bruns, A. A. Korobickaja und V. D. Karceva) 230
Colorimetrische Bestimmung von Dihydrostreptomycin und Streptomycin (R. Natarajan und J. N. Tayal; Buch, Mader und Fredioni) 230
Campherderivate (Y. Asahi; Y. Asahi; Y. Asahi; Y. Asahi; Y. Asahi; Y. Asahi) 231
Digitalisglykoside (J. Harrison und S. E. Wright; L. Fauconnet und K. Kreis; H. Silberman und R. H. Thorp; H. Silberman und R. H. Thorp; J. Cabo Torres) 232
Bestimmung von phenolischen Glykosiden und Aglykonen (J. B. Pridham) . 234
Isolierung, Reinigung und Reinheitsprüfung von Flavonglykosiden durch Gegenstromverteilung (L. Hörhammer und H. Wagner; L. Hörhammer und H. Wagner) 234
Papierchromatographische Trennung und halbquantitative Bestimmung der Meerzwiebelglykoside (O. Tělupilová-Krestýnová und F. Šantavý) . . 235
Photometrisches Bestimmungsverfahren für Rutin (J. Kucharský) 235
Alkaloide (A. Häussler; B. Schmitz und W. Menges; A. Häussler; A. Roux; J. Groulade; A. Jindra und J. Böswart; J. Böswart und A. Jindra; J. Büchi und H. Schumacher; A. A. A. Rahman; A. A. A. Rahman; J. Böswart und A. Jindra; K. Matsumoto; Z. Jung; F. Machovičová) . 235
Bestimmung von Veritol und Paredrine (E. Varga und G. Vastagh) 240
Mikroanalytische Bestimmung von Weinsäure (K. Luthardt und R. Pohloudek-Fabini; F. P. Underhill und Mitarb.; K. Schreier und W. Hack) . 240
Bestimmung sympathicomimetischer Amine in Arzneimitteln (M. C. Vincent, E. Krupski und L. Fischer; M. C. Vincent, E. Krupski und L. Fischer) 397
Anwendung von 4-Aminoantipyrin zur colorimetrischen Bestimmung phenolische OH-Gruppen enthaltender Arzneistoffe (S. Pfeifer und O. Manns) . 398
Bestimmung von einigen Antihistaminica (Longifene, Postafene, Atarax) (J. Blažek, V. Mareš und Z. Stejskal) 398
Photometrische Bestimmung von Antipyrin (J. Čelechovský und V. Krejčí) 398
Bestimmung von 4-Butyl-1,2-diphenylpyrazolidin-3,5-dion (F. Jančík, E. Kraus, B. Buděšínský und O. Činková) 399
Identifizierung von 5-Isoamyl-5-äthylbarbitursäure und des Mononatriumsalzes der 5-Äthyl-5-(1-methylbutyl-barbitursäure) (E. G. Brooker; E. W. Maynert und E. Washburn; A. Grieg) 399
Bestimmung von 6-Mercaptopurin (F. Jančík, B. Buděšínský und O. Činková) 399
Bestimmung von 1-Methyl-4-amino-N′-phenyl-(2-thenyl)-piperidin (J. Blažek und Z. Stejskal) 400
Nephelometrische Bestimmung von Nitrofurazon (H. Hein) 400

4. Analyse von biologischem Material

Blut (D. G. Nathan und F. L. Rodkey; D. Seligson und H. Seligson; S. Moore und W. H. Stein; A. G. Dembo und S. B. Tichvinskij; P. F. Scholander und F. J. W. Roughton; T. Dalhamn; V. A. Kropačev; V. V. Popov und B. A. Sobčuk) 78
Bestimmung von Cholesterin im Serum (A. A. Henly; A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle; J. J. Carr und I. J. Drekter) 79
Drei Methoden zur Aufarbeitung von tierischem Gewebe für die Bestimmung von Kalium und Natrium (M. S. Mounib und J. V. Evans) 143
Bestimmung von Kohlenstoff in biologischem Material (J. Katz, S. Abraham und N. Baker; S. L. Chen und K. J. H. Lauer) 143
Photometrische Bestimmung von Eisen in Plasma oder Serum (W. N. M. Ramsay; W. N. M. Ramsay; W. N. M. Ramsay; W. N. M. Ramsay) . . . 144
Analyse der säurelöslichen Phosphorverbindungen im Skeletmuskel der Ratte C. J. Threfall; L. V. Eggleston und R. Hems; H. A. Krebs und R. Hems; R. Bergkvist und A. Deutsch; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; I. Berenblum und E. Chain; C. H. Fiske und Y. Subbarow) . . 144
Beitrag zur Methodik der Radioschwefelbestimmung in biologischem Material (K. H. Menke) 146

Seite

Bestimmung von Fluor im (Rinder)-Harn (D. F. Adams, R. K. Koppe und D. J. Mayhew; F. A. Smith und D. E. Gardner; D. F. Adams und R. K. Koppe) 146
Nachweis von E 605 in Organextrakten (W. Krönert) 147
Spektralphotometrische Bestimmung von Mikromengen aliphatischer Amine in biologischem Material (L. Ekladius und H. K. King; R. Markham) . . 147
Bestimmung des freien und gebundenen Novocains im Harn (N. B. Krynskaja) 148
Aminosäuren (Cl. Duval; S. Ishii; S. Moore und W. H. Stein; C. H. W. Hirs, S. Moore und W. H. Stein; E. C. Cocking und E. W. Yemm; F. Franěk; G. Ceriotti und L. Spandrio; K. Kanig; J. Raaflaub und I. Abelin) 148
Elektrophoretische Trennung von Glutathionderivaten (G. Semenza) 151
Papierelektrophoretische Trennung von Serumproteinen (L. D. Mellor; M. Mérida, R. Portillo und M. Ortega) 151
Isolierung von Serumlipoproteiden durch Zonenelektrophorese (J. Bernsohn; H. J. McDonald und E. W. Bermes jr.; P. G. Ackermann, G. Toro und W. B. Kountz) 152
Papierelektrophorese der extrahierbaren Eiweißstoffe in Rattenleber (R. Smetana und J. Kořínek) 152
Bestimmung von Glucosamin (B. Rosenlund; L. A. Elson und W. T. J. Morgan; G. Blix) 153
Adrenalin- und Noradrenalinbestimmung im Blut und Harn (C. H. Brilmayer, H. H. Edel und M. Littig; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone) 154
Papierchromatographische Bestimmung der Schilddrüsenhormone (Gy. Feuer) 154
Colorimetrische Bestimmung des Gesamtcholesterins im Blut (D. Giarnieri). 154
Getrennte Bestimmung der oestrogenen Hormone (W. Pschyrembel und G. Halder; H. Cohen und R. W. Bates) 155
Hämoglobinbestimmung (E. Dannenberg; C. A. J. Goldberg; H. A. Itano) 155
Bestimmung des Blutgehaltes von Leberproben (H. Holzer, G. Sedlmayer und M. Kiese; K. A. Evelyn und H. T. Malloy; R. Havemann; M. Kiese; H. Holzer) 156
Ultramikromethode zur Bestimmung von Serumbilirubin mittels der Diazoblau-Reaktion (R. E. Stoner und H. F. Weisberg; H. T. Malloy und K. A. Evelyn) 157
Colorimetrische Bestimmung von Harnsäure in Plasma und Serum (R. M. Archibald; A. Kern und E. Stransky) 158
Harnsäurebestimmung im Blut (R. Casares Aler) 158
Trennung und Identifizierung der Purinbasen im menschlichen Harn (B. Weissmann, Ph. A. Bromberg und A. B. Gutman; B. Weissmann, Ph. A. Bromberg und A. Gutman 159
Bestimmung von Salicylaten in Plasma (B. B. Brodie, S. Udenfriend und A. F. Coburn; S.-P. Chiang und S. Freeman) 160
Literatur (F. Leuthardt; H. Klensch; M. L. Anson, K. Bailey und J. T. Edsall; W. Zimmermann) 315
Trennung und Bestimmung von Purinen und Pyrimidinen (G. Semenza; E. R. M. Kay, N. S. Simmons und A. L. Dounce; G. R. Wyatt und S. S. Cohen; E. R. Holiday und E. A. Johnson; H. B. Levy und L. F. Snellbaker) 316
Chromatographie von Desoxyribonucleinsäuren an Calciumphosphatsäulen (R. K. Main und L. J. Cole; C. W. Parr) 317
Gasanalytische Untersuchung der Respirationsgase von Tieren (R. Schiemann; T. M. Carpenter, R. C. Lee und A. E. Finnerty). Mit 1 Textabbildung 319
Lockstoffanalysator (Odouranalyser) für Insekten (B. Flaschenträger, E. Sayed Amin und H. J. Jarczyk). Mit 1 Textabbildung 319
Vereinfachung der spektrophotometrischen Bestimmung der Glutamin-Oxalessigsäuretransaminase im Blutserum (C. Sobel, S. Berkman und N. Swabb; A. Karmen) 320
Isolierung, Identifizierung und Bestimmung von Pervitin aus biologischem oder forensischem Material (M. Weiser und M. K. Zacherl; E. Rathenasinkam; K. H. Beyer und J. T. Skinner) 320
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem analytischen Laboratorium der Th. Goldschmidt AG., Essen

Photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung

II. Mitteilung*

Von
ERICH RUF

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Oktober 1957)

I. Allgemeines

In einer früheren Mitteilung[1] haben wir über Bildungsbedingungen und Verhalten von Phosphor- und Silicomolybdänsäure sowie über eine photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung berichtet. Die Bestimmung beruht auf der Bildung von Molybdatkomplexen, die nach Umsatz einer schwach sauren phosphor- und kieselsäurehaltigen Lösung mit Ammoniummolybdat erhalten werden. Nach dieser Methode kann einmal Phosphorsäure in Gegenwart von Kieselsäure, ferner Phosphor- und Kieselsäure aus einer Einwaage und schließlich Kieselsäure neben kleinen Mengen Phosphorsäure, ohne daß Phosphormolybdänsäure zuvor extrahiert wird, bestimmt werden. Die Salzsäurekonzentration soll für die Phosphorbestimmung 0,025 n und für die Siliciumbestimmung 0,021 n sein.

Im folgenden wird über ergänzende Untersuchungen zu dieser Arbeitsmethode berichtet, und zwar werden die jeweiligen p_H-Bereiche für die Phosphor- und Kieselsäurebestimmung festgelegt, innerhalb derer die genannten Stoffe quantitativ ermittelt werden können. Ferner wird die Störanfälligkeit der Methode bei Anwesenheit verschiedener Elemente untersucht sowie eine Arbeitsweise für schwefel- und salpetersaure Lösungen festgelegt. Schließlich wird auf eine Fehlermöglichkeit bei der Kieselsäurebestimmung hingewiesen, die immer dann auftritt, wenn die Kieselsäure vor der Komplexbildung mit Molybdat in einem teilweise polymerisierten Zustand vorliegt. Über die Ausschaltung dieser Fehlermöglichkeit wird berichtet.

Weiterhin wird eine photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung beschrieben, die ebenfalls auf der Bildung entsprechender Molybdatkomplexe beruht, die durch Umsatz einer sauren phosphor- bzw. kieselsäurehaltigen Lösung mit Natriummolybdat erhalten werden.

---

* I. Mitteilung: diese Z. **151**, 169 (1956).

Die Anwendung von Natriummolybdat an Stelle von Ammoniummolybdat bringt wesentliche Vorteile, wie im einzelnen noch gezeigt wird. Bei der Natriummolybdatmethode wird sowohl bei der Phosphor- als auch bei der Kieselsäurebestimmung in stärker saurem Medium gearbeitet. Ferner ist der Säurebereich, in dem beide Stoffe quantitativ bestimmt werden können, wesentlich größer als bei der Ammoniummolybdatmethode. Schließlich wird die Natriummolybdatmethode durch anwesende Fremdelemente weniger gestört als die Ammoniummolybdatmethode. Bei der Natriummolybdatmethode kann ferner Phosphorsäure in Gegenwart von Kieselsäure quantitativ bestimmt werden, ohne daß die Silicomolybdänsäure zuvor extrahiert werden muß.

II. Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure nach der Ammoniummolybdatmethode

Untersuchungsergebnisse

1. Ermittlung des p_H-Bereiches

Es wurden die jeweiligen p_H-Bereiche ermittelt, in denen die quantitative Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure durchgeführt werden kann. Nachdem wir feststellen konnten, daß die Bestimmung auch in schwefel- und salpetersaurer Lösung durchführbar ist, wurden die p_H-Bereiche für diese beiden Mineralsäuren ebenfalls ermittelt.

Es wurden zunächst nach der weiter unten angeführten Arbeitsvorschrift Eichkurven für Phosphor- und Kieselsäure aufgestellt. Sodann wurden jeweils 100 μg P bzw. 100 μg Si bei unterschiedlichen p_H-Werten nach dieser Arbeitsweise bestimmt und auf Grund der erhaltenen Extinktionen die jeweilige Abweichung aus der Eichkurve ermittelt.

Wie diese Messungen zeigen, kann Phosphorsäure in salzsaurer Lösung innerhalb des p_H-Bereiches 0,8—1,6 und Kieselsäure im p_H-Bereich 1,8—2,5 quantitativ bestimmt werden. Die jeweils erhaltenen Fehler liegen hierbei, bezogen auf 100 μg P bzw. 100 μg Si, nicht über 3%.

Erhitzt man eine kieselsäurehaltige Lösung eben kurz zum Sieden, anstatt die Lösung 35 min bei Zimmertemperatur stehenzulassen, so kann Kieselsäure auf diese Weise ebenfalls im p_H-Bereich 1,4—2,5 quantitativ bestimmt werden. Das Erhitzen bringt gegenüber dem 35 min langen Stehenlassen im Gegensatz zur Natriummolybdatmethode keine Änderung in der Größe und Lage des Säurebereiches, innerhalb dessen Kieselsäure quantitativ bestimmbar ist.

In schwefelsaurer Lösung kann Phosphorsäure innerhalb des p_H-Bereiches 1,0—1,4 und Kieselsäure nur bei p_H 2,0 bestimmt werden, während in salpetersaurem Medium die Bestimmung der Phosphorsäure innerhalb des p_H-Bereiches 0,4—1,2 und die der Kieselsäure ebenfalls nur bei p_H 2,0 durchgeführt werden kann. (Fehler, bezogen auf 100 μg P bzw. 100 μg Si, nicht über 3%.)

Bei der Bestimmung in schwefelsaurer bzw. salpetersaurer Lösung wurde das Waschen der organischen Phase jeweils mit den in der Arbeitsvorschrift angegebenen HCl-Lösungen vorgenommen. Nimmt man an Stelle von salzsauren schwefelsaure Waschlösungen, so erhält man nach durchgeführter Reduktion keine klaren Lösungen von Phosphor- und Silicomolybdänblau. Benutzt man andererseits salpetersaure Waschlösungen, so werden die Phosphor- bzw. Silicomolybdänblaulösungen durch die Oxydationswirkung der Salpetersäure wieder entfärbt.

2. Einfluß des Polymerisationszustandes der Kieselsäure auf die photometrische Bestimmung

Beim Verdünnen einer konzentrierten Silicatlösung erhält man nach der photometrischen Arbeitsweise, je nach Verdünnungsgrad, unterschiedliche Kieselsäurewerte, wenn die Bestimmung unmittelbar nach dem Verdünnen durchgeführt wird. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der Polymerisation der Kieselsäure. Wir konnten feststellen, daß in einer Kieselsäurelösung, die beispielsweise von 0,1 g Si/l auf 0,01 g Si/l verdünnt wurde, unmittelbar nach dem Verdünnen photometrisch nur 0,0072 g Si/l (= —28%) gefunden wurden. Läßt man diese verdünnte Si-Lösung mehrere Tage stehen, so erhält man auch hier den wahren Wert von 0,01 g Si/l.

In einer relativ konzentrierten Si-Lösung liegt vermutlich ein Gleichgewicht zwischen polymerisierter und nicht polymerisierter Kieselsäure vor. Bei der photometrischen Bestimmung wird jedoch zunächst nur die unpolymerisierte Kieselsäure erfaßt. Wenn man also zur Aufstellung bzw. Nachprüfung von Eichkurven Eichlösungen unterschiedlichen Si-Gehaltes ohne weitere Vorbehandlung benutzt, so kann man infolge der Polymerisationserscheinungen der Kieselsäure zwar Geraden als Eichkurven erhalten, jedoch mit unterschiedlichem Richtungsfaktor.

Man kann die photometrische Bestimmung trotz Polymerisation ohne weiteres durchführen, wenn man durch geeignete Maßnahmen die Kieselsäure vor der Bestimmung depolymerisiert.

Für die folgenden Depolymerisationsversuche haben wir uns eine größere Menge einer Lösung, die 0,01 g Si/l enthielt, durch Verdünnen aus einer Wasserglaslösung hergestellt. Der Kieselsäuregehalt dieser Lösung wurde gravimetrisch ermittelt. Unmittelbar nach Herstellung fanden wir auf photometrischem Wege in 10 ml dieser Lösung nur 72 μg Si an Stelle von 100 μg Si.

Wir haben nun 10 ml dieser frisch bereiteten Lösung in einer Platinschale mit 10 ml 2 n Natronlauge versetzt und 5 min zum Sieden erhitzt. Zuvor wurde der Kieselsäuregehalt der 2 n Natronlauge ermittelt. Nach 5 min langem Erhitzen fanden wir unter Berücksichtigung des Blindwertes (hervorgerufen durch die 10 ml 2 n NaOH-Lösung) genau 100 μg Si wieder. Eine Wiederholung dieses Versuches mit 2 ml NaOH-Lösung ergab ebenfalls den richtigen Si-Wert. Auch die Anwendung von Sodalösung an Stelle von NaOH-Lösung — es wurden Versuche mit 10—2 ml

einer 0,5 n Na_2CO_3-Lösung je 10 ml Si-Lösung durchgeführt — brachten den gleichen Erfolg.

Wir versuchten nun, die zur Depolymerisierung der Kieselsäure notwendige Natriumhydroxyd- bzw. Natriumcarbonatmenge durch die entsprechenden p_H-Werte festzulegen. Wie uns Versuche zeigten, erhielten wir von p_H 12 und höheren p_H-Werten nach 5 min langem Kochen in einer Platinschale sowohl mit Natronlauge als auch mit Sodalösung richtige Ergebnisse.

Wird die Probe alkalisch aufgeschlossen, so erübrigt sich natürlich eine nachträgliche Behandlung mit Natronlauge bzw. Sodalösung. Jedoch muß dann unbedingt ein Blindwert mit der angewandten Aufschlußmasse in dem betreffenden Aufschlußtiegel ermittelt werden. Wie uns Untersuchungen zeigten, enthalten alkalische Aufschlußmaterialien wie Natriumperoxyd, Natriumhydroxyd, Natriumkaliumcarbonat und Soda-Borax-Gemisch geringe Mengen an Kieselsäure. Ebenfalls enthalten auch Aufschlußtiegel wie z. B. Eisen-, Nickel- und Sinterkorundtiegel zum Teil erhebliche Mengen Kieselsäure.

Nach Durchführung dieser Untersuchungen führen wir die Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung nach der Ammoniummolybdatmethode wie folgt durch.

3. Arbeitsvorschrift

Reagentien:

Etwa 0,6 m Molybdänlösung (hergestellt durch Einwaage von 6/70 Mol $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}) \cdot 4H_2O$ p. a.)
konz. Salzsäure p. a.
2 n Salzsäure
1,5 n Salzsäure
0,01 n Salzsäure
2 n NaOH- bzw. Na_2CO_3-Lösung
Isobutylalkohol
Chloroform
$SnCl_2$-Lösung (0,1 m an Zinn und 2 n an HCl)
Metollösung (2 g Metol, 10 g Na_2SO_3 und 300 g $NaHSO_3$ auf 1000 ml Lösung).

Die phosphor- und kieselsäurehaltige Lösung wird in einer Platinschale mit 2 n Natronlauge bzw. 2 n Sodalösung auf etwa p_H 12 oder einen höheren p_H-Wert gebracht und 5 min lang zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wird die Lösung in einen Kunststoffbecher gebracht und nach Zugabe von 1,5 ml 0,6 m Mo-Lösung mit 2 n Salzsäure auf etwa p_H 1,2 (zulässiger p_H-Bereich 1,6—0,8) eingestellt. Danach wird die Lösung in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült. Das Volumen der wäßrigen Lösung soll etwa 50 ml betragen. Hierauf extrahiert man die Lösung mit etwa 30 ml Isobutylalkohol und läßt nach Trennung der beiden Phasen die wäßrige Lösung in einen zweiten 250 ml-Schütteltrichter ab. Zu dieser wäßrigen Lösung werden etwa 20 ml Isobutylalkohol gegeben und nochmals durchgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wird in einen weiteren 250 ml-Schütteltrichter abgelassen und mit 0,5 ml etwa 0,6 m Molybdänlösung und 0,25 ml 2 n Salzsäure versetzt. Die vereinigten isobutylalkoholischen Lösungen werden zweimal mit etwa 20—30 ml 0,01 n Salzsäure durchgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wird zu der kieselsäurehaltigen Lösung gegeben; anschließend wird mit Wasser auf etwa 100 ml aufgefüllt, die Lösung auf p_H 2,0 eingestellt (zulässiger p_H-Bereich: 1,8—2,5) und 35 min stehengelassen. Die vereinigten und mit 0,01 n Salzsäure gewaschenen, isobutylalkoholischen Schichten werden mit 4 ml Metollösung und etwa 30 ml Wasser versetzt und durchgeschüttelt. Die nunmehr blau-

gefärbte, wäßrige Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben abgelassen. Die isobutylalkoholische Schicht wird nochmals mit etwa 25—30 ml Wasser durchgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird wiederum in den 100 ml-Meßkolben abgelassen. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach Umschütteln bei 730 mμ gemessen. Der gefundene Extinktionswert, gemessen gegen einen entsprechend angesetzten Blindwert, ergibt an Hand der Eichkurve bzw. mit Hilfe eines Eichfaktors den Gehalt der Lösung an Phosphor.

Die kieselsäurehaltige Lösung wird nach 35 min mit ungefähr 10—12 ml konz. Salzsäure versetzt und mit etwa 30 ml Isobutylalkohol extrahiert. Die wäßrige Lösung wird in einen 250 ml-Schütteltrichter abgelassen und nochmals mit rund 25 ml Isobutylalkohol extrahiert. Die vereinigten, isobutylalkoholischen Schichten werden zweimal mit etwa 30 ml 1,5 n Salzsäure durchgeschüttelt. Nach Ablassen der wäßrigen Schicht werden etwa 30 ml dest. Wasser und etwa 50 ml Chloroform hinzugegeben und kräftig durchgeschüttelt. Die Unterphase wird in einen weiteren 250 ml-Schütteltrichter abgelassen und nochmals mit beiläufig 25—30 ml Wasser durchgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden in einen 200 ml-Meßkolben, in den zuvor 10 ml konz. Salzsäure und etwa 50 ml Wasser gegeben wurden, abgelassen. Sodann werden 2 ml frisch bereitete $SnCl_2$-Lösung hinzugefügt. Die nunmehr blaugefärbte Lösung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach Umschütteln wird bei 730 mμ gegen einen entsprechend angesetzten Blindwert als Vergleichslösung gemessen. Der gefundene Extinktionswert ergibt an Hand der Eichkurve bzw. mit Hilfe eines Eichfaktors die gesuchte Konzentration an Si.

Der jeweilige Prozentgehalt an Phosphor bzw. Kieselsäure kann mit Hilfe nachstehender Formeln errechnet werden:

$$\% \text{ P} = \frac{\text{Ext.} \cdot 0{,}857 \cdot \text{Auffüllung in ml}}{\text{Einwaage in mg} \cdot \text{Schichtdicke in cm}}$$

$$\% \text{ Si} = \frac{\text{Ext.} \cdot 0{,}3582 \cdot \text{Auffüllung in ml}}{\text{Einwaage in mg} \cdot \text{Schichtdicke in cm} \cdot 2}.$$

Es ist jedoch empfehlenswert, für jede Photometereinheit eigene Eichkurven bzw. Eichfaktoren zu ermitteln.

Der Unterschied im Eichfaktor bei der Phosphorsäurebestimmung gegenüber unserer 1. Veröffentlichung ist auf die Benutzung zweier verschiedener Photometereinheiten zurückzuführen. Bei der Kieselsäurebestimmung ist der Unterschied im Eichfaktor neben dieser Tatsache vor allem auf die Polymerisationserscheinungen der Kieselsäure, die auch noch in verdünnten Lösungen — wie uns damals nicht bekannt war — wirksam sein können, zurückzuführen.

Je nachdem in welchem Maße Kieselsäure in einer frisch hergestellten, verdünnten Lösung trotz Verdünnen noch in polymerisierter Form vorliegt, erhält man bei Benutzung einer solchen Standardlösung zu verschiedenen Zeitpunkten als Eichlösung zwar immer Geraden als Eichkurven, aber je nach dem Entpolymerisierungsgrad mit verschiedenen Richtungsfaktoren. Damit erhält man auch unterschiedliche Eichfaktoren. (Die von uns angewandte Kieselsäure-Eichlösung wurde nach der bereits erwähnten Arbeitsweise depolymerisiert und vor ihrer Benutzung 3 Tage lang stehengelassen.)

4. Aufstellung von Eichkurven

Mit Hilfe bekannter, abgestufter Konzentrationen an Phosphor- und depolymerisierter Kieselsäure wurden nach der vorstehend erwähnten Arbeitsweise die in Abb. 1 u. 2 (S. 6) dargestellten Eichkurven für die beiden Stoffe aufgestellt.

5. Einfluß von Fremdelementen auf die photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure nach der Ammoniummolybdatmethode

Die Untersuchung über den Einfluß von Fremdelementen wurde jeweils mit 100 μg P bzw. 100 μg Si durchgeführt. Wie diese Versuche zeigen, stören je 1 g folgender Elemente die Bestimmung nicht: Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Aluminium. Ferner wird die Bestimmung durch die Anwesenheit von 1 g Natriumsulfat, 1 g Natriumchlorid oder 1 g Kaliumnitrat nicht gestört. Seltene Erdenoxyde bis zu 50 mg und Fluor bis 10 mg stören die Bestimmung ebenfalls nicht. Sind größere Mengen Fluor als 10 mg vorhanden, so muß Aluminium zugesetzt werden, da größere Fluormengen die Bestimmung stören. Bei Gegenwart von 500 mg Aluminium stören auch 100 mg Fluor die Bestimmung nicht. (Weitere Verhältnisse wurden nicht untersucht.) Störend wirken Eisen, Zirkonium und Titan. Weitere Elemente wurden hinsichtlich ihres störenden Einflusses nicht untersucht.

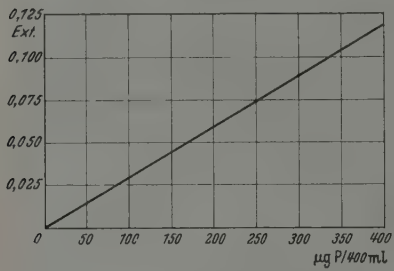


Abb. 1. Eichkurve für Phosphor (Ammoniummolybdatmethode)

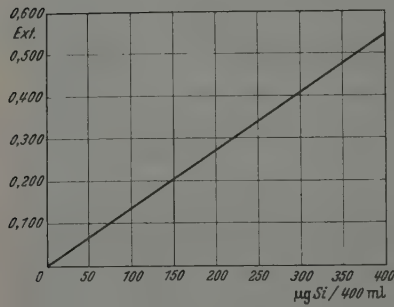


Abb. 2. Eichkurve für Silicium (Ammoniummolybdatmethode)

III. Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure nach der Natriummolybdatmethode

Die Untersuchungen mit Natriummolybdat wurden im Hinblick auf die Vorteile, die die gravimetrische Bestimmung von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat gegenüber der als Ammoniumphosphormolybdat besitzt, durchgeführt. Wir nahmen an, daß sich kleine Phosphor- bzw. Kieselsäuremengen durch Extraktion als Chinolinphosphor- bzw. als Chinolinsilicomolybdat und anschließende Reduktion zu Phosphor- bzw. Silicomolybdänblau bestimmen lassen würden und hofften dadurch, alle Vorteile, die die gravimetrische Bestimmung gegen-

über der Ammoniummolybdatmethode besitzt, wie z. B. stärker saures Medium, größerer, zulässiger Säurebereich, geringere Störanfälligkeit usw. übernehmen zu können.

Wir haben die nachstehend beschriebenen Versuche zunächst mit Chinolin durchgeführt. Als jedoch die Abhängigkeit der erforderlichen Chinolinmenge untersucht wurde, zeigte sich, daß die Zugabe von Chinolin überhaupt nicht erforderlich ist. Es wurden ohne Chinolinzugabe die gleichen Ergebnisse erhalten wie bei Chinolinzusatz. Das unterschiedliche Verhalten gegenüber der photometrischen Ammoniummolybdatmethode wird also lediglich durch die Anwendung von Natriummolybdat an Stelle von Ammoniummolybdat hervorgerufen.

Untersuchungsergebnisse

Für die folgenden Versuche wurde eine 15%ige, wäßrige Lösung von $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ angewandt.

1. Extinktion in Abhängigkeit von der Molybdatmenge

In einen 250 ml-Schütteltrichter wurden jeweils 400 μg P mit 15 ml 6 n Salzsäure und unterschiedlichen Millilitern einer 15%igen Natriummolybdatlösung versetzt und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung wurde zunächst mit 30 ml und anschließend nochmals mit 20 ml Isobutylalkohol extrahiert. Die vereinigten isobutylalkoholischen Phasen wurden 2mal mit je 25 ml 1 n Salzsäure gewaschen. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurden 5 ml 0,1 m $SnCl_2$-Lösung, 30 ml Wasser und etwa 60 ml Chloroform hinzugefügt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde die Chloroform-Isobutylalkoholschicht abgelassen. Die blaugefärbte, wäßrige Lösung wurde in einen 400 ml-Meßkolben, in den zuvor 20 ml konz. Salzsäure vorgelegt wurden, abgelassen. Nach Auffüllen zur Eichmarke und Umschütteln wurde die Extinktion der Lösung bei 700 mμ in der 1 cm-Küvette gemessen.

Bei den analogen Untersuchungen an einer Kieselsäurelösung wurden jeweils 200 μg Si mit 3 ml 6 n Salzsäure und mit unterschiedlichen Millilitermengen einer 15%igen Natriummolybdatlösung versetzt und auf 100 ml verdünnt. Dann wurde die Lösung jeweils auf 100° C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült, mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und mit 30 ml Isobutylalkohol extrahiert. Nach Trennung der beiden Phasen wurde die wäßrige Schicht in einen weiteren 250 ml-Schütteltrichter abgelassen und nochmals mit 20 ml Isobutylalkohol extrahiert. Nach Ablassen der wäßrigen Schicht wurden die vereinigten organischen Lösungen 3mal mit je 25 ml 1,5 n Salzsäure gewaschen. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurden zu der isobutylalkoholischen Lösung 5 ml 0,1 m $SnCl_2$-Lösung, 30 ml Wasser und etwa 60 ml Chloroform hinzugefügt. Nach kurzem kräftigem Schütteln wurde nach Ablassen der Isobutylalkohol-Chloroformschicht die blaugefärbte, wäßrige Lösung in einen 200 ml-Meßkolben, in den zuvor 10 ml konz. Salzsäure gegeben wurden, abgelassen. Nach Auffüllen und Umschütteln wurde bei 700 mμ in einer 1 cm-Küvette gemessen.

Wie diese Untersuchungen zeigen, reichen für 400 μg P 2,2 ml und für 200 μg Si bereits 1,2 ml einer 15%igen Natriummolybdatlösung aus.

2. Ermittlung des Absorptionsmaximums

Zur Ermittlung des Absorptionsmaximums wurden 100 μg P, 20 ml 6 n Salzsäure und 5 ml einer 15%igen Natriummolybdatlösung bzw. 100 μg Si, 5 ml 6 n Salzsäure und 5 ml einer 15%igen Natriummolybdatlösung angewandt.

Wie die Abb. 3 u. 4 zeigen, liegt das Maximum der Phosphormolybdänblaulösung etwas über 700 mμ und das der Silicomolybdänblaulösung bei 790 mμ. Aus Zweckmäßigkeitsgründen haben wir alle weiteren Messungen von Phosphor- und Silicomolybdänblaulösungen bei 700 mμ durchgeführt.

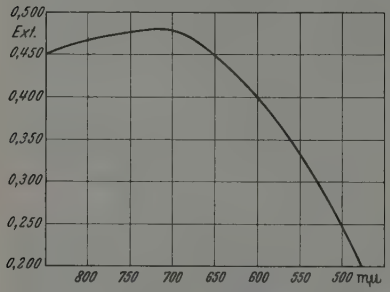


Abb. 3. Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Phosphor)

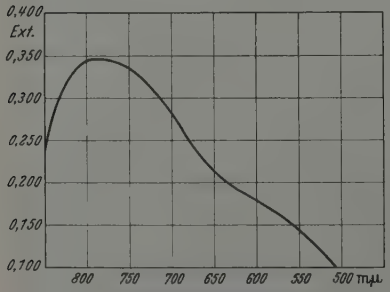


Abb. 4. Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Silicium)

3. Zeitabhängigkeit der Farbintensität

Untersuchungen über die Zeitabhängigkeit der Farbintensität zeigen, daß die Färbung von Phosphormolybdänblaulösungen in dem untersuchten Zeitraum von 2 Std und die von Silicomolybdänblaulösungen innerhalb 1 Std völlig konstant ist.

4. Ermittlung der zur quantitativen Bildung der Silicomolybdänsäure erforderlichen Temperatur und Erhitzungszeit

Um die Reaktionsgeschwindigkeit der Komplexbildung der Kieselsäure mit Natriummolybdat zu erhöhen, wurden kieselsäurehaltige Lösungen vor der Extraktion mit Isobutylalkohol unterschiedliche Zeiten auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Wie aus den entsprechenden Extinktionsmessungen hervorgeht, muß man eine kieselsäurehaltige Lösung zur quantitativen Bildung der Silicomolybdänsäure kurz auf 100° C erhitzen. Bei längerem Erhitzen als 5 min besteht die Gefahr, daß sich Molybdänsäure ausscheidet. Bei den weiteren Untersuchungen wurden daher die Lösungen eben zum Sieden erhitzt.

5. Aufstellung von Eichkurven

Nach diesen Ergebnissen wurden mit Hilfe abgestufter, bekannter Phosphor- und depolymerisierter Kieselsäurekonzentrationen Eichkurven aufgestellt. Wie die Abb. 5 u. 6 zeigen, werden Geraden als Eichkurven erhalten.

6. Ermittlung der für die photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure zulässigen Säurebereiche

Nach Aufstellung der Eichkurven sollten die Säurebereiche für salz-, schwefel- und salpetersaure Lösungen ermittelt werden, in denen die Bestimmungen von Phosphor- und Kieselsäure einwandfrei durchführbar sind. Die Festlegung dieser Bereiche erfolgte durch Ermittlung der prozentualen Fehler, die sich in Abhängigkeit vom Säuregrad gegenüber den Eichkurven einstellten. Für die weiter unten aufgeführte Arbeitsweise wurden nur die Bereiche übernommen, bei denen die Fehler, bezogen auf 100 μg P bzw. 100 μg Si nicht über 3% lagen. Wie diese Untersuchungen zeigen, kann Phosphorsäure in salzsaurer Lösung innerhalb eines Säurebereiches von 1—25 ml 6n Salzsäure in 100 ml Extraktionsvolumen, in schwefelsaurem Medium in dem Bereich von 10—25 ml 6n Schwefelsäure und in salpetersaurer Lösung in dem Säurebereich von 1—35 ml 6n Salpetersäure in 100 ml Extraktionsvolumen bestimmt werden.

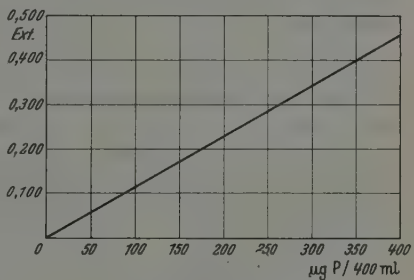


Abb. 5. Eichkurve für Phosphor (Natriummolybdatmethode)

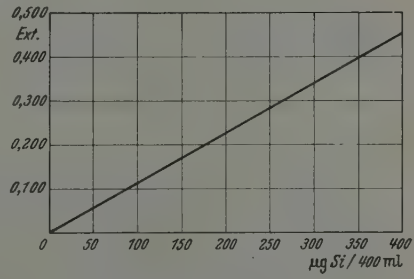


Abb. 6. Eichkurve für Silicium (Natriummolybdatmethode)

Die Anwendung von Natriummolybdat an Stelle von Ammoniummolybdat erweist sich auch bei der photometrischen Bestimmung von Kieselsäure als vorteilhaft. Gegenüber der Ammoniummolybdatmethode kann Kieselsäure mit Natriummolybdat ebenfalls in stärker saurem Gebiet bestimmt werden.

Die Bestimmung von Kieselsäure kann in salzsaurer Lösung in dem Bereich von 2—8 ml 6 n Salzsäure, in schwefelsaurem Medium in dem Säurebereich von 2—6 ml 6 n Schwefelsäure und in salpetersaurer Lösung in dem Bereich von 2—8 ml 6 n Salpetersäure in 100 ml Extraktionsvolumen bestimmt werden.

Läßt man die Bildung der Silicomolybdänsäure in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur durch 35 min langes Stehen vor sich gehen, so erstreckt sich der für die quantitative Bildung zulässige Säurebereich nur von 0,88—2,78 ml 6 n Salzsäure in 100 ml Extraktionsvolumen. Durch Erhitzen der Kieselsäurelösung wird die Lage des zulässigen Säurebereiches gegenüber dem, innerhalb dessen sich Silicomolybdänsäure bei Zimmertemperatur quantitativ bildet, zu kleineren p_H-Werten verschoben.

7. Bestimmung von Phosphor in Gegenwart von Kieselsäure

Die Untersuchungsergebnisse über den zulässigen Säurebereich bei der Bestimmung von Phosphor in mineralsauren Lösungen zeigen, daß Phosphorsäure noch in relativ sauren Lösungen bestimmt werden kann. Wie uns aus früheren Untersuchungen bekannt war, bildet sich Silicomolybdänsäure bei Zimmertemperatur nur in schwach sauren Lösungen. Es war daher anzunehmen, daß Phosphor nach der Natriummolybdatmethode in Gegenwart von Kieselsäure bestimmt werden kann, ohne daß die Silicomolybdänsäure zuvor extrahiert werden muß.

Wie uns entsprechende Versuche zeigen, kann Phosphorsäure im Bereich unserer Eichkurve (bis zu 400 μg P) in Anwesenheit von 50 mg Si (größere Gehalte an Si wurden nicht untersucht) in salzsaurer Lösung innerhalb des Bereiches von 16—23 ml 6 n Salzsäure, in salpetersaurem Medium innerhalb 25—35 ml 6 n Salpetersäure und in schwefelsaurer Lösung mit 23 ml 6 n Schwefelsäure in 100 ml Extraktionsvolumen bestimmt werden.

8. Zeitabhängigkeit der Farbintensität der Phosphormolybdänblaulösung in Anwesenheit von Kieselsäure

Während die Farbintensität der Phosphormolybdänblaulösung in dem untersuchten Zeitraum von 2 Std konstant ist, ist die Färbung in Anwesenheit von Kieselsäure in salz- und schwefelsaurer Lösung in dem untersuchten Zeitraum von 1 Std und in salpetersaurer Lösung innerhalb 15 min konstant.

9. Ermittlung des zur vollständigen Extraktion der Silicomolybdänsäure erforderlichen Säurebereiches

Untersuchungen über den zur vollständigen Extraktion zulässigen Säurebereich zeigen, daß Silicomolybdänsäure in dem Bereich von

2—36 ml konz. Salzsäure auf 100 ml Lösung nach unserer Arbeitsweise quantitativ extrahiert werden kann.

Die Tatsache, daß Silicomolybdänsäure nach ihrer Bildung aus stark saurer Lösung extrahiert werden kann und Phosphormolybdänsäure andererseits in stark saurer Lösung, wie wir bereits in unserer I. Mitteilung berichteten, zerstört wird, ermöglicht eine quantitative Bestimmung von Kieselsäure in Gegenwart von Phosphorsäure, ohne zuvor Phosphorsäure als Molybdatkomplex extrahieren zu müssen.

10. Bestimmung von Kieselsäure in Anwesenheit von Phosphorsäure

Es wurden unterschiedliche P-Mengen, und zwar bis zu 400 μg P zu je 100 μg Si enthaltender Lösung hinzugegeben und anschließend Kieselsäure nach der Arbeitsweise für eine nur Kieselsäure enthaltende Lösung bestimmt. Die Lösung wurde lediglich vor dem Extrahieren der Kieselsäure mit verschiedenen Mengen konz. Salzsäure versetzt, um die geeignete Säurekonzentration für die Arbeitsweise in Anwesenheit von Phosphat in Erfahrung zu bringen.

Wie entsprechende Versuche zeigen, kann Kieselsäure in Anwesenheit bis zu 400 μg P durch Anwendung von 25—35 ml konz. Salzsäure vor der Extraktion bestimmt werden.

11. Arbeitsvorschrift

Reagentien:

15%ige Natriummolybdatlösung
konz. Salzsäure, p. a.
6 n Salzsäure
1,5 n Salzsäure
1 n Salzsäure
0,1 m $SnCl_2$-Lösung (0,1 m an Sn und 1 n an HCl)
konz. Ammoniaklösung, p. a. } (die Lösungen müssen in Kunststoffgefäßen aufbewahrt werden)
2 n Natronlauge }
Isobutylalkohol
Chloroform
Kongopapier.

Die phosphor- und kieselsäurehaltige Lösung wird in einer Platinschale mit 2 n Natronlauge auf p_H 12 oder einen höheren p_H-Wert gebracht und 15 min lang zum Sieden erhitzt. (Nach einem alkalischen Aufschluß der zu untersuchenden Probe erübrigt sich natürlich diese Vorbehandlung.) Nach dem Erkalten und Überführen der Lösung in einen Kunststoffbecher wird mit konz. Salzsäure gegen Kongopapier neutralisiert. Nach Zugabe von 10 ml 6 n Salzsäure und 5 ml Natriummolybdatlösung wird in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült, auf 50 ml verdünnt und mit 30 ml Isobutylalkohol extrahiert. Die wäßrige Lösung wird in einen zweiten 250 ml-Scheidetrichter abgelassen und nochmals mit 25 ml Isobutylalkohol extrahiert. Die vereinigten, isobutylalkoholischen Lösungen werden 3mal mit je 20 ml 1 n Salzsäure gewaschen. Die ersten beiden Waschlösungen werden zu der kieselsäurehaltigen Lösung hinzugefügt. Die dritte Waschlösung wird verworfen.

Nach 3maligem Waschen werden zu der isobutylalkoholischen Lösung 30 ml Wasser, 5 ml $SnCl_2$-Lösung und etwa 60 ml Chloroform hinzugefügt und durch Schütteln Phosphormolybdänblau in die wäßrige Phase übergeführt. Sollte die Unterphase (Isobutylalkohol-Chloroform) noch eine geringe Blaufärbung aufweisen,

wird sie nochmals mit etwa 25 ml Wasser extrahiert. Die blaugefärbten, wäßrigen Lösungen werden in einen 100 ml-Meßkolben, in den zuvor 5 ml konz. Salzsäure und etwa 25 ml Wasser gegeben wurden, abgelassen. Nach Auffüllen zur Eichmarke und Umschütteln wird bei 700 mμ gegen einen entsprechend angesetzten Blindwert in der 1 cm-Küvette gemessen. Der gefundene Extinktionswert ergibt an Hand der Eichkurve bzw. eines Eichfaktors die gesuchte Konzentration der Lösung an P. Sollte die Extinktion der blaugefärbten Lösung bei der Auffüllung auf 100 ml über 0,500 betragen, wird die Lösung in einen 400 ml-Meßkolben, in den zuvor 20 ml konz. Salzsäure und 100 ml Wasser vorgelegt wurden, abgelassen.

Die kieselsäurehaltige Lösung wird in einem Kunststoffbecher mit konz. Ammoniaklösung gegen Kongopapier ammoniakalisch gemacht, mit 6 n Salzsäure eben angesäuert und mit weiteren 5 ml 6 n Salzsäure versetzt. Die Lösung wird in ein 250 ml-Becherglas übergespült und eben zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man die Lösung in einen 250 ml-Schütteltrichter über. Nach Zugabe von 20 ml konz. Salzsäure wird die Lösung zunächst mit 30 ml und dann mit 25 ml Isobutylalkohol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden 3mal mit je 20 ml 1,5 n Salzsäure gewaschen. Nach Ablassen der wäßrigen Phasen werden 5 ml $SnCl_2$-Lösung, 30 ml Wasser und etwa 60 ml Chloroform hinzugefügt und durch kurzes Schütteln Silicomolybdänblau in die wäßrige Phase übergeführt. Sollte die Isobutylalkohol-Chloroformschicht noch eine geringe Blaufärbung besitzen, wird sie nochmals mit etwa 25 ml Wasser extrahiert.

Die blaugefärbten, wäßrigen Lösungen werden in einen 200 ml-Meßkolben, in den zuvor 10 ml konz. Salzsäure und etwa 50 ml Wasser vorgelegt worden sind, abgelassen. Nach Auffüllen und Umschütteln wird gegen einen entsprechend angesetzten Blindwert bei 700 mμ in einer 1 cm-Küvette gemessen. Der gefundene Extinktionswert ergibt an Hand der Eichkurve bzw. mit Hilfe des Eichfaktors die gesuchte Konzentration an Si.

Wird nur Phosphorsäure (in Anwesenheit von Kieselsäure) bestimmt, so kann das Volumen vor der Extraktion mit Isobutylalkohol an Stelle von 50 ml auf 100 ml gebracht werden, wie es bei den Untersuchungen von technischen Proben erwähnt wird.

Die Prozentgehalte einer Probe an P und Si können nach folgenden Formeln berechnet werden:

$$\% \text{ P} = \frac{\text{Extinktion} \cdot 0{,}221 \cdot \text{Auffüllung in ml}}{\text{Einwaage in mg} \cdot \text{Schichtdicke in cm}}$$

$$\% \text{ Si} = \frac{\text{Extinktion} \cdot 0.446 \cdot \text{Auffüllung in ml}}{\text{Einwaage in mg} \cdot 2 \cdot \text{Schichtdicke in cm}}.$$

12. Einfluß von Fremdelementen

a) auf die Phosphorbestimmung. Die Phosphorbestimmung wird durch die Anwesenheit von je 1 g Al, 1 g Fe, 1 g Seltene Erdenoxyde, 1 g Cr^{III}, 1 g Ni, 1 g Mg, 1 g Ca, 1 g Sr, 1 g Ba, 1 g Li, 50 mg Si, bis zu 50 mg F, 5 g Na_2SO_4, 5 g KNO_3 und 5 g Ammoniumchlorid nicht gestört. Bei diesen Untersuchungen wurden die Fremdstoffe einzeln sowohl zu je 100 μg P als auch zu 400 μg P zugesetzt.

In Zinnsalzen kann die Bestimmung von Phosphor dann durchgeführt werden, wenn zuvor Sn durch Abrauchen der Probe mit einem Gemisch von Brom-Bromwasserstoffsäure (1 : 4) entfernt wird (z. B. wurde für die Bestimmung von Phosphor in Zinn(II)-chlorid 1 g der Probe 2mal

mit 50 ml des oben erwähnten Gemisches abgeraucht). Störend wirken auf die Bestimmung Zr, Ti, Cr^{VI}, As und größere Mengen als 50 mg F. Bei anwesendem Zr kann die Bestimmung nach erfolgtem Fluorzusatz ohne weiteres durchgeführt werden. (Verhältnis Zr : F wie 1 : 0,8.) Sind größere Mengen als 50 mg F vorhanden, so kann die Störung durch Zugabe von Al ebenfalls beseitigt werden. Weitere Elemente wurden hinsichtlich ihres störenden Einflusses nicht untersucht.

b) auf die Kieselsäurebestimmung. Ohne Störeinfluß auf die Kieselsäurebestimmung sind 1 g Al, 1 g Seltene Erdenoxyde, 1 g Ni, 1 g Mg, 1 g Ca, 1 g Sr, 1 g Ba, 1 g Li, 1 g Na, 1 g K, bis zu 20 mg F und 400 μg P.

Störend wirken auf die Bestimmung: Zr, Ti, Fe, Cr^{VI}, F in größeren Mengen als 20 mg. In Gegenwart von Al kann die Bestimmung auch in Anwesenheit von 100 mg F durchgeführt werden. Bei diesen Untersuchungen wurden die angeführten Fremdstoffe einzeln zu je 100 μg Si gegeben. Weitere Elemente wurden hinsichtlich ihres störenden Einflusses nicht untersucht.

13. Anwendung der photometrischen Arbeitsweise zur Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure in technischen Produkten

a) Bestimmung von Phosphorsäure in Anwesenheit von Kieselsäure. Die Phosphorsäurebestimmung wurde von uns in folgenden Produkten durchgeführt:

Bronze. 1 g Probenmaterial wird mit 40 ml konz. Salzsäure und 10 ml Brom p. a. in Lösung gebracht und geröstet. Der Rückstand wird mit 10 ml konz. Salzsäure aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Nunmehr wird mit 20 ml 6 n Salzsäure aufgenommen. Die Lösung wird in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült, nach Zugabe von 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung auf 100 ml verdünnt, zunächst mit 30 ml und dann mit 25 ml Isobutylalkohol extrahiert. Sodann wird entsprechend der Arbeitsvorschrift weiterverfahren.

Ceritchlorid. 1 g der Probe wird mit 20 ml Perchlorsäure in Lösung gebracht und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 ml konz. Salzsäure aufgenommen und wiederum zur Trockne eingedampft. Sodann wird mit 20 ml 6 n Salzsäure aufgenommen und die Lösung in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült. Nach Zugabe von 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung wird auf 100 ml verdünnt. Nach 2maliger Extraktion mit Isobutylalkohol wird entsprechend den Angaben der Arbeitsvorschrift weiterverfahren.

Ceritfluorid. Die Vorbehandlung von Ceritfluorid zur Bestimmung von Phosphor wurde von uns auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt.

a) 1 g der Probe wird mit 10 g Natriumperoxyd in einem Sinterkorundtiegel aufgeschlossen. Dabei geht so viel Al in Lösung, daß sich ein weiterer Al-Zusatz erübrigt. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser wird auf 200 ml aufgefüllt. Sodann wird durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert. 100 ml des klaren Filtrates werden mit 6 n Salzsäure gegen Kongopapier angesäuert und auf etwa 60 ml eingeengt. Die Lösung wird dann in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült. Nach Zugabe von 20 ml 6 n Salzsäure und 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Nach 2maliger Extraktion wird die Probe entsprechend der Arbeitsvorschrift weiterbehandelt.

b) 1 g Ceritfluorid wird mit 20 ml Perchlorsäure in Lösung gebracht und zur Trockne eingeengt. Anschließend wird mit 20 ml konz. Salzsäure aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Sodann wird mit 20 ml 6 n Salzsäure aufgenommen und in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült. Nach Zugabe von 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung wird auf etwa 100 ml verdünnt und entsprechend der Arbeitsvorschrift weiterverfahren.

Cermischmetall. 1 g der Probe wird mit 30 ml Perchlorsäure in Lösung gebracht und anschließend geröstet. Sodann werden 30 ml konz. Salzsäure hinzugefügt und zur Trockne eingedampft. Hierauf nimmt man mit 20 ml 6 n Salzsäure auf und spült in einen 250 ml-Schütteltrichter über. Nach Zugabe von 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung wird die Lösung auf etwa 100 ml verdünnt. Die weitere Behandlung erfolgt nach den Angaben der Arbeitsvorschrift.

Chrommetall. Da Chrom(VI) die Bestimmung stört, fällen wir nach oxydierendem Lösen der Probe den Phosphor zunächst mit Eisenhydroxyd aus: 2 g der Probe werden mit 30 ml Perchlorsäure bis zur Trockne eingeengt. Hierauf wird mit etwa 150 ml dest. Wasser aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 6 ml einer Eisen(III)-nitratlösung, die 10 mg Fe je Milliliter enthält, sowie 5 g Natriumperoxyd hinzugefügt. Sodann wird die Lösung mit Salpetersäure eben angesäuert (Farbe der Lösung schlägt durch das vorhandene Dichromat nach Rot um), mit 50 ml konz. Ammoniaklösung versetzt und kräftig aufgekocht. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen über ein Cellafilter abgesaugt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und mit 20 ml 6 n Salpetersäure durch Erwärmen in Lösung gebracht. Die Lösung wird in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült und nach Zugabe von 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung auf 100 ml verdünnt. Nach 2maliger Extraktion mit Isobutylalkohol wird die Probe nach Angaben der Arbeitsvorschrift weiterbehandelt.

Ferromangan. 0,5 g der Probe werden in einem Sinterkorundtiegel bzw. einem Nickeltiegel mit 3 g Natriumkaliumcarbonat und 5 g Natriumperoxyd aufgeschlossen. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser wird auf 200 ml aufgefüllt und dann durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. 100 ml klares Filtrat werden mit 6 n Salzsäure gegen Kongopapier angesäuert und auf etwa 60 ml eingeengt. Hierauf wird die Lösung in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült und nach Zugabe von 20 ml 6 n Salzsäure und 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung auf 100 ml verdünnt. Nach 2maliger Extraktion der Probe mit Isobutylalkohol wird entsprechend der Arbeitsvorschrift weiterverfahren.

Ferrotitan. 1 g der Probe wird mit 3 g Natriumkaliumcarbonat und 5 g Natriumperoxyd in einem Sinterkorundtiegel bzw. Nickeltiegel aufgeschlossen. Die weitere Behandlung der Probe erfolgt nach den unter Ferromangan erwähnten Angaben.

Flußspat. 0,5 g der Probe werden mit 20 ml Perchlorsäure in Lösung gebracht und geröstet. Nach Zugabe von 20 ml konz. Salzsäure wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 ml 6 n Salzsäure aufgenommen, in einen 250 ml-Schütteltrichter übergespült und nach Zugabe von 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung auf 100 ml verdünnt. Nach 2maliger Extraktion mit Isobutylalkohol wird die Probe nach den Angaben der Arbeitsvorschrift weiterbehandelt.

Thermiteisen (nicht chromhaltig). 1 g der Probe wird mit 3 g Kaliumnatriumcarbonat und 5 g Natriumperoxyd in einem Sinterkorundtiegel bzw. Nickeltiegel aufgeschlossen. Die weitere Behandlung der Probe erfolgt nach den unter Ferromangan erwähnten Angaben.

Zirkoniumoxychlorid. 1 g der Probe wird mit 20 ml 6 n Salzsäure und 40 ml Wasser in Lösung gebracht. Je nach dem Zirkongehalt wird Fluor, und zwar im Verhältnis Zr:F = 1:0,8 in Form von NaF p. a. zu der Lösung zugesetzt. Nach

Zugabe von 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung wird auf 100 ml verdünnt. Die weitere Behandlung der Probe erfolgt nach den Angaben der Arbeitsvorschrift.

Es sei hier noch erwähnt, daß in allen Proben mit den jeweils angewandten Reagentien bzw. Aufschlußtiegeln eine Blindwertbestimmung durchzuführen ist.

b) Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure. Bei der Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure in technischen Produkten ist die Ermittlung des jeweiligen Blindwertes von besonderer Wichtigkeit; da Aufschlußmaterialien sowie Aufschlußtiegel mit Ausnahme von Edelmetalltiegeln kieselsäurehaltig sind, ist der Blindwert teilweise so groß wie der eigentliche Meßwert, zum Teil sogar noch größer. Um nur einen kleinen Blindwert zu erhalten, haben wir generell die einzelnen Proben mit einem Gemisch von Soda-Borsäure in Platinschalen aufgeschlossen.

Die allgemeine Arbeitsweise sei hier für die Probe Ceritfluorid angeführt:

Ceritfluorid. 0,1—0,5 g der Probe werden mit 5 g Natriumkaliumcarbonat in einer Platinschale geschmolzen. Nach dem Erkalten werden 7 g Borsäure hinzugefügt und nochmals bis zur klaren Schmelze aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung wird mit Salzsäure gegen Kongopapier eben angesäuert. Sodann werden 10 ml 6 n Salzsäure hinzugefügt. Die ausgeschiedene Borsäure wird über ein Schwarzbandfilter abfiltriert. Nach Zusatz von 5 ml 15%iger Natriummolybdatlösung wird mit Wasser auf 50 ml verdünnt und mit 30 ml und dann mit 25 ml Isobutylalkohol extrahiert. Die weitere Behandlung erfolgt nach den Angaben der Arbeitsvorschrift.

Nach dieser Arbeitsweise wurden von uns Phosphor- und Kieselsäure weiterhin noch in Ceritchlorid, Cermischmetall, Flußspat, Lanthanoxydhydrat und Mischmetallegierung bestimmt. Cermischmetall und Mischmetallegierung werden vor dem Aufschluß zunächst mit Salpetersäure behandelt.

Die Arbeitsweise sei hier für Cermischmetall angeführt.

Cermischmetall. 0,5 g der Probe werden in einer Platinschale mit 2 ml konz. Salpetersäure zur Trockne gedampft und der Rückstand mit 5 g Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen. Nach dem Erkalten werden 7 g Borsäure hinzugefügt und nochmals bis zur klaren Schmelze aufgeschlossen. Die weitere Behandlung der Probe erfolgt nach den oben erwähnten Angaben.

Zusammenfassung

Es werden ergänzende Untersuchungen zur photometrischen Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung nach der Ammoniummolybdatmethode mitgeteilt. Neben der Festlegung der für die Bestimmung der beiden Stoffe zulässigen p_H-Bereiche in salz-, schwefel- und salpetersaurer Lösung wird über die Ausschaltung einer Fehlermöglichkeit bei der Kieselsäurebestimmung, die immer dann auftritt, wenn Kieselsäure teilweise im polymerisierten Zustand vorliegt, berichtet.

Es wird ferner auf die Vorteile und Unterschiede, die man bei Anwendung von Natriummolybdat an Stelle von Ammoniummolybdat erhält, hingewiesen und eine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung angegeben. Schließlich wird über die Anwendung dieser vorteilhaften Natriummolybdatmethode zur Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure in verschiedenen technischen Produkten berichtet.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Hans Bräuer für die sorgfältige Durchführung dieser Untersuchungen und der Fa. Th. Goldschmidt AG. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit danken.

Literatur

[1] Vgl. Ruf, E.: diese Z. **151**, 169 (1956).

Dr. E. Ruf, Essen, Sollingstr. 120

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Über Fällungsaustauschreaktionen

Von
L. Erdey und Éva Bányai

(Eingegangen am 18. November 1957)

Im Falle von schlecht löslichen Elektrolyten besteht zwischen der festen Phase und der gesättigten wäßrigen Lösung folgendes Gleichgewicht:

$$BM_f \rightleftharpoons B^* + M^*.$$

Die Sternchen bedeuten die Ladung der Ionen ohne Rücksicht auf die Wertigkeit. Wird B^*- oder M^*-Ion in Form eines schlechter löslichen oder weniger dissoziierenden Salzes gebunden, als es der Elektrolyt BM ist (z. B. in Form von BN), so verschiebt sich das Gleichgewicht in der Richtung nach rechts:

$$BM \downarrow + N^* \rightleftharpoons BN + M^*$$

Derartige Reaktionen bezeichnen wir nach Ballczo u. Mondl[3] als Fällungsaustauschreaktionen, der schlecht lösliche Niederschlag BM heißt Austauscher.

Vom qualitativen Gesichtspunkt aus hat sich Gottlieb[4] ausführlich mit den Fällungsaustauschverfahren befaßt. Im Falle einer stöchiometrischen Umwandlung kann die Konzentration des N^*-Ions auch quantitativ sowohl durch die Analyse des im Laufe der Reaktion entstehenden Niederschlages als auch aus der Menge des freiwerdenden M^*-Ions bestimmt werden.

Fällungsaustauschreaktionen sind in erster Linie zu Anionenbestimmungen anwendbar, so z. B. zur Bestimmung sehr geringer Chloridmengen, zur maßanalytischen Bestimmung von Sulfaten und Sulfiden usw. Als Austauscher kommen hauptsächlich die unlöslichen Salze eines oxydierenden oder oxydierbaren Anions mit einem geeigneten Metall in Betracht. Die Austauscher bezeichnen wir im folgenden mit der allgemeinen Formel $K_m Ox_n$, das zu bestimmende Anion mit A^*, das aus dem Austauscher freiwerdende Anion mit Ox^*, das bei der Reaktion entstehende Salz mit $K_r A_s$.

Aus den Löslichkeitsprodukten von $K_m Ox_n$ und $K_r A_s$ kann berechnet werden, ob eine bestimmte Reaktion zur Anwendung in der analytischen Chemie geeignet ist oder nicht. Das Maß der Umwandlung ist durch den sogenannten Umwandlungsquotienten (η) charakterisiert, der den Quotienten der Endkonzentration des aus dem Austauscher freiwerdenden Anions ($[Ox^*]_v$) und der Anfangskonzentration des zu bestimmenden Anions ($[A^*]_k$) darstellt:

$$\eta = \frac{Y\,[Ox^*]_v}{Z\,[A^*]_k}$$

Y und Z bedeuten die Wertigkeiten der Ionen Ox^* und A^*.

Zur Bestimmung von $[Ox^*]_v$ und $[A^*]_k$ dienen folgende einfachen Gleichungen:

$$Y\,[Ox^*]_v = Y\,\{[Ox^*]_r + [Ox^*]_o\}$$
$$Y\,[Ox^*]_r = Z\,\{[A^*]_k - [A^*]_v\}$$
$$Z\,[A^*]_k = Y\,\{[Ox^*]_v - [Ox^*]_o\} + Z\,[A^*]_v$$

Die Werte von $[Ox^*]_o$ und $[A^*]_v$ können auf Grund des Massenwirkungsgesetzes aus den Löslichkeitsprodukten berechnet werden:

$$[Ox^*]_o = \frac{n}{m} \cdot \sqrt[m]{\frac{L_{K_m Ox_n}}{[Ox^*]_v^n}}$$

$$[A^*]_v = \sqrt[s \cdot m]{\frac{L_{K_r A_s}^m}{L_{K_m Ox_n}^r}} \cdot [Ox^*]_v^{n \cdot r}.$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Formel des Umwandlungsquotienten ein, so ergibt sich:

$$\eta = \frac{Y\,[Ox^*]_v}{Y\left\{[Ox^*]_v - \frac{n}{m} \cdot \sqrt[m]{\frac{L_{K_m Ox_n}}{[Ox^*]_v^n}}\right\} + Z \sqrt[s \cdot m]{\frac{L_{K_r A_s}^m}{L_{K_m Ox_n}^r}} \cdot [Ox^*]_v^{r \cdot n}}.$$

In den Gleichungen bedeuten $[Ox^*]_r$ die Konzentration des infolge der chemischen Reaktion aus dem Austauscher freiwerdenden Anions, $[Ox^*]_o$ die Konzentration des infolge der physikalischen Löslichkeit des Austauschers anwesenden Anions, $[A^*]_v$ den Bruchteil der Konzentration des zu bestimmenden Anions, der sich nicht umwandelt, und endlich L das Löslichkeitsprodukt. Fällungsaustauschreaktionen sind ihrem Charakter nach umkehrbare Reaktionen, demzufolge sind die Konversion und daher auch die Größe des Fehlers bei derselben Reaktion von der Molarität der Lösung und der Löslichkeit der beteiligten Niederschläge abhängig.

Änderung des Umwandlungsquotienten mit der Konzentration

Im idealen Falle sollten die Konzentrationen $[A^*]_v$ und $[Ox^*]_o$ gleich Null sein, daraus ergibt sich $Y[Ox^*]_v = Z[A^*]_k$. In diesem Falle wäre der Umwandlungsquotient gleich 1. In der Praxis trifft dies aber selten zu, in den meisten Fällen liegt der Wert des Umwandlungsquotienten nur in der Nähe von 1. Sein genauer Wert hängt von der Molarität der Lösung ab. Beträgt der Wert des Umwandlungsquotienten weniger als 1, so deutet dies darauf hin, daß die Reaktion nicht vollständig in Richtung nach rechts abläuft. Die Größe dieses negativen Fehlers ergibt sich mit guter Annäherung aus dem niedrigsten Wert des Umwandlungsquotienten. Der negative Fehler hängt in erster Linie vom Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der in der Reaktion beteiligten Niederschläge ab; von der Molarität ist er nur in geringem Maße oder überhaupt nicht abhängig.

Ist der Umwandlungsquotient höher als 1, so bedeutet dies, daß neben der $[Ox^*]_r$-Konzentration der Wert $[Ox^*]_o$ nicht mehr vernachlässigt werden kann. Der positive Fehler wird also durch die physikalische Löslichkeit des Austauschers verursacht. Dieser Wert hängt jedoch in hohem Maße von der Molarität der Lösung ab, da die aus dem Austauscher infolge der chemischen Reaktion freiwerdende Anionenkonzentration die physikalische Löslichkeit des Austauschers sehr beeinträchtigt.

Änderung des Umwandlungsquotienten als Funktion der Löslichkeit

Die Löslichkeit der Niederschläge wir dunter anderem durch die Dissoziationskonstanten der ihnen entsprechenden Säuren, durch den p_H-Wert der Lösung, durch die Ionenstärke und durch die Temperatur beeinträchtigt. Von diesen Faktoren hat der p_H-Wert der Lösung den größten Einfluß auf den Umwandlungsquotienten. Die Austauscher in den quantitativen, zu analytischen Zwecken geeigneten Reaktionen sind im allgemeinen Salze mittelstarker Säuren (Jodsäure, Chromsäure, Oxalsäure usw.), deren Löslichkeit sich durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um Größenordnungen verschieben kann. Außer dem Löslichkeits-

gleichgewicht muß man noch die sauren Dissoziationsgleichgewichte in Betracht ziehen, um die Werte von η für beliebige p_H-Werte berechnen zu können:

$$\eta = \frac{Y[OX]_v}{Y\left\{[OX]_v - \frac{n}{m}\cdot\sqrt[m]{\frac{L_{K_m Ox_n}}{[OX]_v^n}\cdot(p_H\text{-Faktor})}\right\} + Z\sqrt[s\cdot m]{\frac{L^m_{K_r A_s}}{L^r_{K_m Ox_n}}\cdot\frac{[OX]_v^{n\cdot r}}{(p_H\text{-Faktor})^r}}}$$

$[OX]$ ist die Gesamtkonzentration der in der sauren Lösung anwesenden oxydierenden oder oxydierbaren Ionen, unabhängig von ihrem Dissoziationszustand. Für den „p_H-Faktor" gilt

$$\text{„}p_H\text{-Faktor"} = \left(1 + \frac{[H^+]}{k_1} + \frac{[H^+]^2}{k_1 k_2} + \ldots + \frac{[H^+]^m}{k_1 k_2 \ldots k_m}\right)^n$$

Den Wert dieses Ausdruckes kann man in Kenntnis der Gleichgewichts-Wasserstoffionenkonzentration und der sauren Dissoziationskonstanten (k_1, k_2 usw.) ohne weiteres berechnen. Da jedoch die Gleichgewichts-Wasserstoffionenkonzentration nur mit besonderer p_H-Messung bestimmt werden kann, ist es zweckmäßiger und einfacher, die für die einzelnen p_H-Werte gültigen Werte des Ausdruckes $L_{K_m Ox_n} \cdot p_H$-Faktor experimentell zu bestimmen. Bestimmt man die Konzentration $[OX]$ durch Titration der verschieden sauren, mit dem Austauscher gesättigten Lösungen, so ist

$$\left[\frac{m}{n}OX\right]^m \cdot \left[OX\right]^n = L_{K_m Ox_n} \cdot (p_H\text{-Faktor})$$

Im folgenden wird über die eingehende theoretische und praktische Untersuchung einiger Fällungsaustauschreaktionen berichtet, die teils bereits bekannt, teils neu sind.

Bestimmung von Chloridionen

Zur Bestimmung durch Fällungsaustauschreaktionen von Chloriden empfiehlt die Literatur verschiedene Silber- und Quecksilbersalze, die mit Chlorid laut folgender Gleichung sehr schwer lösliche Niederschläge bilden:

$$Ag_2CrO_4\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,AgCl\downarrow + CrO_4^{2-}$$
$$Ag_2C_2O_4\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,AgCl\downarrow + C_2O_4^{2-}$$
$$AgJO_3\downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + JO_3^-$$
$$Hg_2(JO_3)_2\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + 2\,JO_3^-$$

Außer diesen Reaktionen erprobten wir zur Chloridbestimmung auch noch die Umwandlung von Quecksilber(I)-oxalat:

$$Hg_2C_2O_4\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + C_2O_4^{2-}$$

Die am häufigsten untersuchte Reaktion aus der Reihe der erwähnten ist die Chloridbestimmung mit Silberjodat. Das Verfahren ist gleichzeitig von Sendroy[9] sowie Haslewood u. King[6] vorgeschlagen worden. Beide weisen bereits auf den infolge der physikalischen Löslichkeit des Silberjodats sich ergebenden Fehler hin. Sendroy befaßt sich auch theoretisch mit dem Problem und empfiehlt die Anwendung von von der Konzentration abhängigen Korrekturfaktoren. Praktische Vorschläge zur Beseitigung der Fehler macht Grangaud[5]. Der aus der physikalischen Löslichkeit des Austauschers sich ergebende Fehler ist bei dem von Avaliani[2] empfohlenen Quecksilber(I)-jodat auch bei sehr geringer Chloridkonzentration zu vernachlässigen. Das Silberchromat hat Isaacs[7] als Austauscher eingeführt.

Tabelle 1. *Löslichkeit der Austauscher bei Zimmertemperatur*
Konzentration in mMol/Liter

Austauscher	Löslichkeitsprodukt	Löslichkeitsprodukt · p_H-Faktor		
		0,01 n H_2SO_4	0,1 n H_2SO_4	1 n H_2SO_4
Ag_2CrO_4 . . .	$4{,}12 \cdot 10^{-3}$ $4{,}05 \cdot 10^{-3}$*	$1{,}03 \cdot 10^{+2}$	—	—
$Ag_2C_2O_4$ . . .	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$ $1{,}3 \cdot 10^{-2}$*	2,19	$2{,}99 \cdot 10^{+1}$	—
$AgJO_3$ . . .	$4{,}04 \cdot 10^{-2}$ $4{,}67 \cdot 10^{-2}$*	$4{,}45 \cdot 10^{-2}$	$5{,}57 \cdot 10^{-2}$	$1{,}90 \cdot 10^{-1}$
$Hg_2(JO_3)_2$ . .	$2{,}08 \cdot 10^{-4}$ $\sim 10^{-9}$*	$6{,}63 \cdot 10^{-5}$	$2{,}52 \cdot 10^{-4}$	$3{,}01 \cdot 10^{-3}$
$Hg_2C_2O_4$ . . .	$3{,}54 \cdot 10^{-3}$ $\sim 2 \cdot 10^{-7}$*	$1{,}60 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$1{,}98 \cdot 10^{-1}$
AgCl	$1{,}99 \cdot 10^{-4}$*	—	—	—
Hg_2Cl_2 . . .	$1{,}15 \cdot 10^{-9}$*	—	—	—

* Literaturdaten.

Bei unseren Versuchen stellten wir die Austauscher Silberoxalat, Silberchromat, Silberjodat, Quecksilber(I)-jodat und Quecksilber(I)-oxalat her durch Zusammenschütten von Silbernitrat- oder Quecksilber(I)-nitratlösungen mit überschüssigen Lösungen von Kaliumchromat, Natriumoxalat bzw. Kaliumjodat. Die Niederschläge wurden von dem Überschuß des Fällungsmittels durch Dekantation mit Wasser befreit. Tab. 1 enthält die Löslichkeitsdaten der einzelnen Austauscher in neutralem Medium und bei verschiedenen p_H-Werten. Die Werte wurden durch Titration der Anionenkonzentration der mit dem Austauscher gesättigten verschieden sauren Lösungen bestimmt. In saurer Lösung wächst im allgemeinen die Löslichkeit der Austauscher. Nur die Quecksilber(I)-salze zeigen in schwach sauren Lösungen in bezug auf die neutrale Lösung eine Löslichkeitsabnahme. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in der geringen Hydrolyse der Queck-

silber(I)-salze zu suchen, die in neutraler Lösung eine erhöhte Anionenkonzentration bewirkt.

Auf Grund der Löslichkeitsdaten wurden die p_H- und Konzentrationsabhängigkeiten der Umwandlungsquotienten der einzelnen Reaktionen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 (S. 22) wiedergegeben.

Die Resultate der versuchsmäßigen Nachprüfung der theoretischen Berechnungen sind in Tab. 3 (S. 23) zusammengestellt.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: In einem Meßkolben von geeignetem Inhalt vermischte man verschiedene Mengen einer Natriumchloridlösung mit einer überschüssigen Menge des Austauschers, dann filtrierte man und bestimmte titrimetrisch den Jodat-, Chromat- bzw. Oxalatgehalt der Lösung. Im Falle von Versuchen in sauren Lösungen gab man soviel 2 n Schwefelsäure zur Lösung, daß sie in bezug auf die Säure in 50 ml Endvolumen 0,01, 0,1 und 1 n wurde. Die Koagulation des Silberchlorids beschleunigte man durch Kaliumnitratzusatz. Die Austauscher wurden in Form von wäßrigen Suspensionen angewandt. Dies erwies sich als günstiger als die Verwendung in fester Form. Die Löslichkeit der Suspensionen weicht nur in geringem Maße von jenen der isolierten festen Verbindung ab, ihre Reaktionsfähigkeit ist dagegen wesentlich höher, so daß eine kurze, mit der Hand ausgeführte Schüttelung zum Zustandekommen des vollständigen Fällungsaustausches genügend ist.

Die theoretischen und die versuchsmäßigen Ergebnisse zeigen im allgemeinen eine gute Übereinstimmung, besonders wenn in Betracht gezogen wird, daß bei der Berechnung der Umwandlungsquotienten Faktoren wie Salzeffekt, Komplexbildung, Temperaturänderung usw. außer acht gelassen werden. Abweichungen sind besonders im Falle der Fällungsaustausche mit Quecksilber(I)-salzen in verdünnten Lösungen zu beobachten. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich ebenfalls die Hydrolyse dieser Salze.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß zur Chloridbestimmung durch Fällungsaustausch die Jodate am besten geeignet sind. Beim Austausch des Chlorids durch Jodat erhöht sich das Äquivalentgewicht auf das sechsfache. Diese beträchtliche Titerzunahme, weiterhin die sehr niedrige untere Anwendungsgrenze der Bestimmung — 2 bzw. 1 mMol Chlorid je Liter — ermöglichen eine sehr empfindliche Mikrobestimmung, die besonders zu Chloridbestimmungen in Flüssigkeiten biologischen Ursprungs oder in organischen Substanzen sehr geeignet ist. Ein weiterer Vorteil der Jodataustauscher ist ihre Anwendbarkeit in sauren Lösungen, weshalb die Neutralisation der meist alkalischen Proben ohne besondere Sorgfalt durchgeführt werden kann. Silberchromat, Silberoxalat und Quecksilber(I)-oxalat können bei ungefähr gleicher Konzentration — 20 mMol/Liter und darüber — angewandt werden. Im Falle der Benutzung von Oxalaten erfolgt keine Titerzunahme, ein Vorteil der Anwendung der Oxalate ist jedoch ihre geringe Säureempfindlichkeit. In alkalischer Lösung kann infolge von Oxydbildung keine der Chloridaustauschreaktionen verwendet werden.

Tabelle 2. *Umwandlungsquotienten der Chloridaustauschreaktionen*

Lösung	$Ag_2CrO_4 \downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,AgCl \downarrow + CrO_4^{2-}$			$Ag_2C_2O_4 \downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,AgCl \downarrow + C_2O_4^{2-}$		
	$[CrO_4^{2-}]_V$ mMol/Liter	$[Cl^-]_K$ mMol/Liter	η %	$[C_2O_4^{2-}]_V$ mMol/Liter	$[Cl^-]_K$ mMol/Liter	η %
neutral	60,000	120,014	99,99	60,000	119,99	100,00
	40,000	80,010	99,98	40,000	79,993	100,00
	20,000	40,000	100,00	20,000	39,982	100,04
	10,000	19,990	100,05	10,000	19,969	100,15
	4,000	7,974	100,32	4,000	7,945	100,69
	2,000	3,960	101,01	2,000	3,922	101,98
	1,000	1,939	103,1	1,000	1,888	105,9
0,01 n H_2SO_4	20,000	37,730	106,01	20,000	39,669	100,83
0,1 n H_2SO_4	—	—	—	20,000	38,776	103,15

Lösung	$AgJO_3 \downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow + JO_3^-$			$Hg_2(JO_3)_2 \downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 \downarrow + 2\,JO_3^-$		
	$[JO_3^-]_V$ mMol/Liter	$[Cl^-]_K$ mMol/Liter	η %	$[JO_3^-]_V$ mM ol/Liter	$[Cl^-]_K$ mMol/Liter	η %
neutral	40,000	40,169	99,57	40,000	40,094	99,76
	20,000	20,083	99,58	20,000	20,047	99,76
	10,000	10,038	99,62	10,000	10,023	99,77
	4,000	4,005	99,87	4,000	4,009	99,77
	2,000	1,985	100,75	2,000	2,004	99,80
	1,000	0,957	104,5	1,000	1,001	99,90
0,01 n H_2SO_4	—	—	—	20,000	20,083	99,58
0,1 n H_2SO_4	4,000	4,000	100,00	20,000	20,043	99,78
1 n H_2SO_4	4,000	3,956	101,11	20,000	20,012	99,94

Lösung	$Hg_2C_2O_4 \downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 \downarrow + C_2O_4^{2-}$		
	$[C_2O_4^{2-}]_V$ mMol/Liter	$[Cl^-]_K$ mMol/Liter	η %
neutral	40,000	80,003	99,99
	20,000	40,002	99,99
	10,000	20,000	100,00
	4,000	7,999	100,01
	2,000	3,997	100,10
	1,000	1,992	100,40
	0,400	0,782	102,00
0,01 n H_2SO_4	10,000	20,003	99,99
0,1 n H_2SO_4	10,000	19,999	100,00
1 n H_2SO_4	10,000	19,960	100,20

Tabelle 3. *Ergebnisse der Chloridaustauschreaktionen*

Lösung	Einwaage mMol/Liter Cl^-	Titration: $Ag_2CrO_4 \downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,AgCl \downarrow + CrO_4^{2-}$ Verbrauch an 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %	$Ag_2C_2O_4 \downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,AgCl \downarrow + C_2O_4^{2-}$ Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %
neutral	40,00	30,25	30,00	+0,83	20,13	20,00	+ 0,65
	20,00	15,16	15,00	+1,06	10,11	10,00	+ 1,10
	10,00	7,65	7,50	+2,00	5,13	5,00	+ 2,60
	4,00	3,127*	3,00	+4,23	2,088*	2,00	+ 4,40
	2,00	1,584*	1,50	+5,60	1,154*	1,00	+15,4
0,01 n H_2SO_4	40,00	—	—	—	20,04	20,00	+ 0,20
0,1 n H_2SO_4	40,00	—	—	—	20,58	20,00	+ 2,90

		$AgJO_3 \downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow + JO_3^-$ Verbrauch an 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %	$Hg_2(JO_3)_2 \downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 \downarrow + 2\,JO_3^-$ Verbrauch an 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %
neutral	40,00	119,13	120,00	—0,72	119,58	120,00	—0,3
	20,00	59,54	60,00	—0,76	59,54	60,00	—0,76
	10,00	29,74	30,00	—0,86	29,90	30,00	—0,33
	4,00	11,97	12,00	—0,25	12,11	12,00	+0,91
	2,00	6,030*	6,00	+0,50	5,977*	6,00	—0,38
	1,00	3,120*	3,00	+4,00	3,031*	3,00	+1,03
	0,40	—	—	—	1,302*	1,20	+8,50
0,1 n H_2SO_4	4,00	12,02	12,00	+0,15	—	—	—
	20,00	—	—	—	59,42	60,00	—0,96
1 n H_2SO_4	4,00	12,27	12,00	+2,25	—	—	—
	20,00	—	—	—	59,41	60,00	—0,98

		$Hg_2C_2O_4 \downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2 \downarrow + C_2O_4^{2-}$ Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml	Sollwert ml	Abweichung %
neutral	40,00	20,00	20,00	—
	20,00	10,01	10,00	+ 0,10
	10,00	5,072*	5,00	+ 1,44
	4,00	2,110*	2,00	+ 5,50
	2,00	1,100*	1,00	+10,10
	1,00	0,593*	0,50	+18,6
0,01 n H_2SO_4	20,00	9,99	10,00	— 0,10
0,1 n H_2SO_4	20,00	10,10	10,00	+ 1,00
1 n H_2SO_4	20,00	10,18	10,00	+ 1,80

* In diesen Versuchen wurde mit 0,01 n Maßlösung titriert.

Bestimmung von Sulfationen

Zur Sulfatbestimmung durch Fällungsaustausch kommen folgende schwer lösliche Bariumsalze in Betracht:

$$BaCrO_4 \downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4 \downarrow + CrO_4^{2-}$$
$$BaC_2O_4 \downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4 \downarrow + C_2O_4^{2-}$$
$$Ba(JO_3)_2 \downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4 \downarrow + 2\ JO_3^-$$

Die von Andrews[1] im Jahre 1890 veröffentlichte Sulfatbestimmung mit Bariumchromat kann als die erste Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie betrachtet werden. Rivett[8] empfahl Bariumoxalat, Sojbelmann[10] Bariumjodat.

Der unlöslichste dieser Austauscher ist das Bariumchromat. Die ziemlich hohe Wasserlöslichkeit des Bariumjodats kann man durch Alkoholzusatz erniedrigen. In saurer Lösung wächst die Löslichkeit jeder dieser Verbindungen, vom praktischen Gesichtspunkt aus ist es jedoch von Bedeutung, daß ihre Löslichkeiten in ammoniakalischer Lösung kaum die Werte der wäßrigen Lösung übertreffen. Die Sulfataustausche kann man demgemäß auch in saurer Lösung durchführen, falls nachher die Lösung mit Ammoniak alkalisiert und so die Löslichkeit der Austauscher erniedrigt wird. Tab. 4 zeigt die Löslichkeitsdaten der Austauscher. Die Austauscher wurden aus Bariumchloridlösungen durch Zusatz von Kaliumchromat, Natriumoxalat bzw. Kaliumjodat hergestellt.

Tab. 5 enthält die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen, Tab. 6 (S. 26) die Resultate der Versuche. Die Bestimmungen erfolgten ebenso wie beim Chlorid beschrieben, nur daß die Lösungen, um einen quantitativen Fällungsaustausch zu erreichen, 10 min hindurch gekocht und vor der Filtration 3 Std lang beiseite gestellt wurden.

Das Verfahren mit Bariumchromat ist infolge der sehr niedrigen Löslichkeit des Austauschers zur Bestimmung sehr geringer Sulfatmengen geeignet. Die Reaktion kann jedoch nicht als ein Gleichgewichtsvorgang betrachtet werden, da wegen der beinahe gleichen Löslichkeit des Bariumchromats und des Bariumsulfats der Fällungsaustausch nur dann vor sich geht, wenn die physikalische Löslichkeit des Austauschers durch Ansäuern künstlich erhöht wird. Bei der Alkalisierung nach der Sulfatfällung kommt keine Rückumwandlung mehr zustande, so daß die Reaktion auf diese Art zur Sulfatbestimmung geeignet ist. Der Fällungsaustausch durch Bariumoxalat ist bis zu einer Sulfatkonzentration von 8 mMol/Liter geeignet, der durch Bariumjodat ist sehr konzentrationsempfindlich, man kann ihn nur zwischen 4—10 mMol/Liter mit genügender Genauigkeit anwenden. Durch Alkoholzusatz kann diese Grenze zwar weiter nach unten verschoben werden, doch wird das geeignete Konzentrationsintervall dadurch auch enger. Die Jodatmethode kann also zur

Tabelle 4. *Löslichkeit der Austauscher bei Zimmertemperatur*
Konzentration in mMol/Liter

Austauscher	Löslichkeitsprodukt	Löslichkeitsprodukt · p_H-Faktor			
		0,01 nHCl	0,01 n NH_4Cl	0,01 n NH_4Cl + 0,01 n NH_4OH	0,01 n NH_4Cl + 0,1 n NH_4OH
$BaCrO_4$	$2{,}43 \cdot 10^{-3}$	5,791	—	—	$1{,}70 \cdot 10^{-3}$
	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$*				
BaC_2O_4	$4{,}21 \cdot 10^{-1}$	$2{,}97 \cdot 10^{+1}$	$6{,}48 \cdot 10^{-1}$	$7{,}39 \cdot 10^{-1}$	$7{,}85 \cdot 10^{-1}$
	$2{,}18 \cdot 10^{-1}$*				
$Ba(JO_3)_2$	1,528	2,526	2,329	2,281	2,323
	$6{,}5 \cdot 10^{-1}$*				
In Anwesenheit von 20% C_2H_5OH	$4{,}99 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
$BaSO_4$	$1{,}08 \cdot 10^{-4}$*	—	—	—	—

* Literaturdaten.

Tabelle 5. *Umwandlungsquotienten der Sulfataustauschreaktionen*

Lösung	$BaCrO_4\downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + CrO_4^{2-}$			$BaC_2O_4\downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + C_2O_4^{2-}$		
	$[CrO_4^{2-}]_V$ mMol/Liter	$[SO_4^{2-}]_k$ mMol/Liter	η %	$[C_2O_4^{2-}]_V$ mMol/Liter	$[SO_4^{2-}]_k$ mMol/Liter	η %
neutral	80,000	116,00	68,9	80,000	80,037	99,95
	—	—	—	40,000	40,014	99,96
	—	—	—	20,000	19,998	100,01
	—	—	—	10,000	9,983	100,17
	—	—	—	6,000	5,966	100,58
	—	—	—	4,000	3,947	101,34
	2,000	2,90	68,9	2,000	1,892	105,7
0,01 n NH_4Cl	—	—	—	20,000	19,966	100,17
+ 0,01 n	—	—	—	8,000	7,908	101,16
NH_4OH	—	—	—	6,000	5,876	102,1

Lösung	$Ba(JO_3)_2\downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + 2\,JO_3^-$			$Ba(JO_3)_2\downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + 2\,JO_3^-$ in 20%iger alkoholischer Lösung		
	$[JO_3^-]_V$ mMol/Liter	$[SO_4^{2-}]_k$ mMol/Liter	η %	$[JO_3^-]_V$ mMol/Liter	$[SO_4^{2-}]_k$ mMol/Liter	η %
neutral	80,000	41,063	97,41	4,00	2,031	98,47
	40,000	20,264	98,69	3,00	1,513	99,14
	20,000	10,064	99,36	2,00	0,996	100,50
	8,000	4,000	100,00	—	—	—
	4,000	1,961	101,98	—	—	—
	2,000	0,837	119,4	—	—	—
0,01 n NH_4Cl	20,000	10,013	99,87	—	—	—
+ 0,01 n NH_4OH	8,000	3,967	100,83	—	—	—

Tabelle 6. *Ergebnisse der Sulfataustauschreaktionen*

Einwaage mMol/Liter SO_4^{2-}	Titration					
	$BaCrO_4\downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + CrO_4^{2-}$			$BaC_2O_4\downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + C_2O_4^{2-}$		
	Verbrauch an 0,1 n $Na_2S_2O_3$ ml	Theoretisch. Wert ml	Fehler %	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$ ml	Theoretisch. Wert ml	Fehler %
40,00	—	—	—	39,92	40,00	— 0,20
20,00	29,83	30,00	—0,60	19,92	20,00	— 0,40
10,00	15,08	15,00	+0,50	9,98	10,00	— 0,20
4,00	5,959*	6,00	—0,72	4,093*	4,00	+ 2,34
2,00	3,017*	3,00	+0,52	2,228*	2,00	+11,4
1,00	1,498*	1,50	—0,22	1,412*	1,00	+41,2

Einwaage mMol/Liter SO_4^{2-}	Titration		
	$Ba(JO_3)_2\downarrow + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + 2\ JO_3^-$		
	Verbrauch an 0,1 n $Na_2S_2O_3$ ml	Theoretischer Wert ml	Fehler %
40,00	229,43	240,00	— 4,40
20,00	116,49	120,00	— 2,92
10,00	58,88	60,00	— 1,87
4,00	23,65	24,00	— 1,45
2,00	12,53	12,00	+ 4,47
1,00	7,69	6,00	+28,1

* Es wurde eine 0,01 n Maßlösung benützt.

Tabelle 7. *Löslichkeit der Austauscher bei Zimmertemperatur*
Konzentration in mMol/Liter

Austauscher	Löslichkeitsprodukt	Löslichkeitsprodukt · p_H-Faktor	
		10 ml 1 + 1 Acetat-Essigsäurepuffer/50 ml	10 ml 1 + 1 Acetat-Essigsäurepuffer/20 ml
$Ag_2C_2O_4$	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}46 \cdot 10^{-1}$	—
PbC_2O_4	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	—	$6{,}80 \cdot 10^{-3}$
Ag_2S	$1{,}6 \cdot 10^{-40}$*	—	—
PbS	10^{-23}*	—	—

* Literaturdaten.

Tabelle 8. *Umwandlungsquotienten der Sulfidaustauschreaktionen*

$Ag_2C_2O_4\downarrow + S^{2-} \rightleftharpoons Ag_2S\downarrow + C_2O_4^{2-}$			$PbC_2O_4\downarrow + S^{2-} \rightleftharpoons PbS\downarrow + C_2O_4^{2-}$		
$[C_2O_4^{2-}]_V$ mMol/Liter	$[S^{2-}]_K$ mMol/Liter	η %	$[C_2O_4^{2-}]_V$ mMol/Liter	$[S^{2-}]_K$ mMol/Liter	η %
40,000	39,970	100,07	50,000	50,000	100,00
20,000	19,957	100,21	25,000	25,000	100,00
10,000	9,939	100,61	12,500	12,499	100,00
4,000	3,904	102,45	2,500	2,497	100,12
2,000	1,865	107, 2	1,00	0,993	100,70
1,000	0,809	123	—	—	—

Sulfatbestimmung durch Fällungsaustausch weniger empfohlen werden als das Chromat- oder Oxalatverfahren.

Bestimmung von Sulfidionen

Zur Sulfidionbestimmung durch Fällungsaustausch können folgende Reaktionen herangezogen werden:

$$Ag_2C_2O_4\downarrow + S^{2-} \rightleftharpoons Ag_2S\downarrow + C_2O_4^{2-}$$
$$PbC_2O_4\downarrow + S^{2-} \rightleftharpoons PbS\downarrow + C_2O_4^{2-}$$

Infolge der sehr geringen Löslichkeit dieser Sulfidniederschläge (Tab. 7) verlaufen die Reaktionen 100%ig in der Richtung nach rechts. Ihrer Anwendung setzt nur die physikalische Löslichkeit der Austauscher die untere Grenze. Mit Bleioxalat kann z. B. noch 1 mMol Sulfid im Liter genau bestimmt werden. Den Fällungsaustausch muß man in Acetatpufferlösung vornehmen, wo kein Schwefelwasserstoffverlust auftritt und auch die physikalische Löslichkeit der Austauscher am geringsten ist. Die Tab. 8 u. 9 fassen die Ergebnisse der Berechnungen und der Versuche zusammen.

Tabelle 9. *Ergebnisse der Sulfidbestimmungen*

Einwaage	Titration		
	$Ag_2C_2O_4\downarrow + S^{2-} \rightleftharpoons Ag_2S\downarrow + C_2O_4^{2-}$		
mMol S^{2-}/Liter	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$ ml	Theoretischer Wert ml	Fehler %
40,00	39,74	40,00	— 0,65
20,00	20,03	20,00	+ 0,12
10,00	10,04	10,00	+ 0,37
4,00	4,166*	4,00	+ 4,05
2,00	2,204 *	2,00	+10,3
1,00	1,173*	1,00	+17,5
Einwaage	**Titration**		
	$PbC_2O_4\downarrow + S^{2-} \rightleftharpoons PbS\downarrow + C_2O_4^{2-}$		
mMol S^{2-}/Liter	Verbrauch am 0,1 n $KMnO_4$ ml	Theoretischer Wert ml	Fehler %
50,00	20,13	20,00	+ 0,62
25,00	10,06	10,00	+ 0,56
12,50	5,086*	5,00	+ 1,74
2,50	0,985*	1,00	— 1,25
1,00	9,93	10,00	— 0,74
0,10	1,161*	1,00	+16,4

* Es wurde eine 0,01 n Maßlösung benutzt.

Zusammenfassung

Fällungsaustauschreaktionen kann man durch die allgemeine Gleichung

$$BM\downarrow + N^* \rightleftharpoons BN + M^*$$

charakterisieren. Bei Kenntnis der Löslichkeitsprodukte der Niederschläge kann man berechnen, in welchem Maße eine Reaktion zu analytischen Bestimmungen geeignet ist. Der Fehler der Reaktion ist von den Konzentrationsverhältnissen und den Löslichkeiten der Niederschläge

abhängig. In der vorliegenden Veröffentlichung werden teils bekannte, teils neue derartige Verfahren einer kritischen theoretischen und praktischen Untersuchung unterworfen. Wie die Untersuchung zeigt, ermöglichen Fällungsaustauschreaktionen eine sehr empfindliche, mit Titerzunahme verbundene Methode der Chloridbestimmung, weiterhin Verfahren der Sulfat- und Sulfidbestimmung.

Literatur

[1] Andrews, L. W.: Amer. chem. J. **11**, 567 (1890); vgl. diese Z. **29**, 684 (1890). — [2] Avaliani, K.: Zavodskaja Laborat. **12**, 179 (1946); vgl. diese Z. **130**, 80 1949/50). — [3] Ballczo, H., and G. Mondl: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 997 (1951); vgl. diese Z. **134**, 393 (1951/52). — [4] Gottlieb, O. R.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 222 (1954); vgl. diese Z. **144**, 33 (1955). — [5] Grangaud, R.: Bull. Soc. chim. France **10**, 236 (1943); vgl. auch diese Z. **145**, 231 (1955). — [6] Haslewood, G. A. D., and E. J. King: Biochemic. J. **30**, 902 (1936); vgl. diese Z. **137**, 72 (1952/53). — [7] Isaacs, L.: J. biol. Chemistry **53**, 17 (1922). — [8] Rivett, A. C. D.: Chem. News **118**, 253 (1919). — [9] Sendroy, J.: J. biol. Chemistry **120**, 335, 405, 419 (1937); vgl. auch diese Z. **137**, 72 (1952/53). — [10] Sojbelmann, B. I.: Ž. anal. Chim. **3**, 258 (1948) [Russisch].

Prof. Dr. L. Erdey, Éva Bányai, Budapest XI, Gellért-tér 4 (Ungarn)

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Beitrag zur Trennung des Urans von Thorium mittels Ionenaustausches und zur fluorimetrischen Uranbestimmung*

Von
Ernst Tomic, Inge-Maria Ladenbauer und Maria Pollak**

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. November 1957)

Im Zuge der geochemischen Prospektion auf spaltbares Material, die die Bestimmung geringer Mengen von Uran und Thorium notwendig macht, ist nach vorangehender Anreicherung dieser beiden Elemente etwa mit Tributylphosphat[5,20,23], Thenoyltrifluoraceton[6] oder auf Cellulosesäulen[22] häufig eine Trennung des Urans von Thorium erforderlich.

Für die Trennung des Urans von Thorium wurden besonders in der letzten Zeit stark basische Anionenaustauscherharze verwendet[3,13]. Die Trennung der beiden Elemente voneinander beruht in der Arbeit von

* Herrn Prof. Dr. L. Schmid, Wien, zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Für die Gewährung eines Stipendiums zur Ausführung der vorliegenden Arbeit an eine von uns (M. P.), sei der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie der beste Dank ausgesprochen.

K. A. Kraus u. Mitarb.[13] darauf, daß Uran(VI)-ion in salzsaurer Lösung einen negativ geladenen Komplex bilden kann, der an dem Austauscherharz, das in der Cl^--Form vorliegt, adsorbiert wird, während Thorium, da es keinen negativ geladenen Komplex bildet, im Effluent zu finden ist. Die von F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak u. A. Thiard[3] beschriebene Trennung des Urans von Eisen, Thorium, Seltenen Erden, Blei, Calcium und Magnesium auf einem stark basischen Anionenaustauscher in Acetatform beruht auf der Bildung eines negativ geladenen Acetatkomplexes von Uran(VI) und dessen Sorption an dem Harz, während das Thorium wieder zusammen mit den anderen erwähnten Elementen im Effluent zu finden ist. Die letztere Trennung hat für unser Problem den Nachteil, daß selbst bei weitgehender Abwesenheit der anderen Elemente, die nach der Anreicherungsoperation[5,6,20,22,23] gegeben ist, im Effluent zusammen mit dem Thorium große Mengen von Neutralsalzen (Natriumacetat und Natriumchlorid) anfallen, die die erforderliche Endbestimmung des Thoriums in einem Volumen von 10 ml (siehe unten) unmöglich machen.

Wir versuchten daher, die von K. A. Kraus, G. E. Moore u. F. Nelson[13] beschriebene Trennung über die Chlorokomplexe auf den in unserem Laboratorium gebräuchlichen Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 anzuwenden. Dabei wird nur Salzsäure zur Trennung verwendet, so daß im Effluent nach dem Eindampfen nur Thorium und keine Neutralsalze enthalten sind.

Die Bestimmung der beiden Elemente wurde in folgender Weise ausgeführt:

1. Bestimmung des Urans

a) Polarographische Bestimmung. Wir bedienten uns der von F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak u. A. Thiard[3] beschriebenen Methode, die auf der Anwendung der katalytischen Nitratwelle zur Bestimmung von Mikrogrammen von Uran(VI) beruht. Die Methode ist außerordentlich empfindlich und ermöglicht die Bestimmung von wenigen Zehntel-μg Uran mit großer Genauigkeit. Sie ist allerdings zur Bestimmung größerer Uranmengen nicht besonders geeignet, da nur aliquote Teile (mit höchstens 10 μg Uran) der zu bestimmenden Lösung zur Messung verwendet werden können und gegebenenfalls der beim Auswerten des Polarogramms gemachte Fehler bei Umrechnung auf die ursprüngliche Lösung zu groß wird.

Arbeitsvorschrift. Die uranhaltige Lösung wird in einer Quarzschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 10 ml 0,01n Salpetersäure aufgenommen, in eine Polarographierzelle geeigneter Größe gebracht und das Polarogramm nach Durchperlen von gereinigtem Stickstoff bei —0,5 V, beginnend mit 2 V Brückenspannung, aufgenommen.

b) Fluorimetrische Bestimmung. Die Emission der gelbgrünen Fluorescenz einer uranhaltigen NaF-Schmelze ist eine der meistverwendeten

Methoden zur Bestimmung kleinerer und größerer Uranmengen. Die ursprüngliche Methode[4] wurde im Laufe der letzten Jahre häufig modifiziert und verbessert[2]. Wir versuchten nun, den relativ kostspieligen apparativen Aufwand, der für diese Methode notwendig ist, durch die Anwendung eines einfachen und billigen Fluorimeters der Fa. B. Lange, Berlin, in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer (der Fa. Kippen Zoonen, Delft, Holland) zu umgehen.

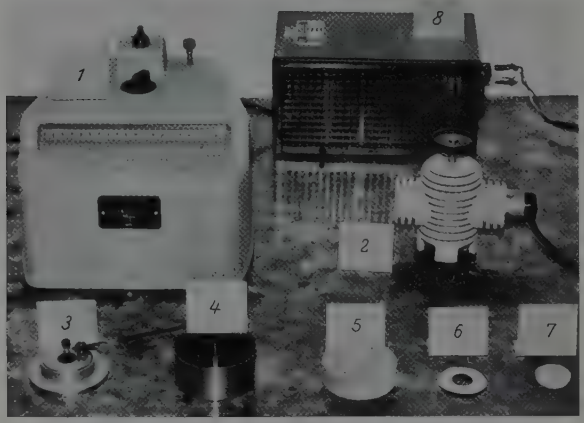


Abb. 1. Anordnung zur fluorimetrischen Uranbestimmung

Die Abb. 1 zeigt unsere Meßeinrichtung. Die Messung wird folgendermaßen durchgeführt: Die Holzscheibe *5* wird mit der Vertiefung nach oben in den Blechzylinder *4* gelegt. Der uranhaltige Schmelzkuchen *7* wird, ohne ihn mit den Fingern an der Oberseite zu berühren, mit dieser nach oben in die Mitte der Vertiefung der Holzscheibe gelegt und mit der Blende *6*, die aus Karton verfertigt werden kann, abgedeckt. Nun wird die Photozelle *3*, die mit dem Spiegelgalvanometer *1* verbunden ist, in den Blechzylinder über den Schmelzkuchen gebracht. Stellt man nun die Quecksilberdampflampe *2*, die über eine Drosselspule *8* betrieben wird, auf die Photozelle *3*, so ist der der Urankonzentration im Schmelzkuchen proportionale Ausschlag des Spiegelgalvanometers ablesbar. Die beschriebene Meßanordnung hat sich bei einer großen Zahl Proben sehr gut bewährt. Es ist bei der Messung lediglich darauf zu achten, daß das Fluorimeter nicht länger, als für die Messung erforderlich, auf der Photozelle stehen bleibt, weil diese sonst warm wird und der gemessene Photostrom stark absinkt und damit zu großen Fehlern Anlaß gibt. Bei Serienmessungen legten wir die Photozelle zwischen den einzelnen Messungen zum Abkühlen auf einen Aluminiumblock.

Die Bereitung der Schmelzkuchen nimmt man am besten folgendermaßen vor. Na_2CO_3, K_2CO_3 und NaF (alle p. a.) werden im Gewichtsverhältnis 45 : 45 : 10 in einer großen Reibschale gemischt. [Es ist günstig, eine größere Menge (etwa 1 kg) dieser Mischung auf einmal zu bereiten, da die Verwendung einer neuen Mischung auch die Aufnahme einer neuen Eichkurve bedingt.] Die so hergestellte Mischung

wird portionenweise in einer Platinschale über einem Brenner langsam geschmolzen. Dabei ist zu beachten, daß die Schmelze nicht zu hoch erhitzt wird, weil sich sonst Platin aus der Schale herauszulösen beginnt. Dieses hat die Eigenschaft, die Fluorescenz einer uranhaltigen Mischung zu löschen („Quenching")[2]. Ist die gesamte Mischung durchgeschmolzen, wird sie nach dem Erkalten in einer Reibschale zerkleinert und fein zerrieben. Die einzelnen Portionen werden nun sorgfältig miteinander vermischt und diese Mischung trocken aufbewahrt.

Zur Aufnahme der Eichkurve werden Uranmengen (Lösungen) von 0,5—60 μg Uran in Platintiegeln ungefähr gleichen Bodendurchmessers — wir verwendeten solche mit 25 mm Durchmesser — auf einem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die Lösungen „kriechen" leicht, so daß es sich beim Eindampfen größerer Flüssigkeitsvolumina empfiehlt, vor dem Verdampfen des letzten Milliliters den Tiegel zu bedecken und durch Rückfluß die Tiegelwände abzuspülen. In den trockenen Tiegel werden 5 g der Na_2CO_3-K_2CO_3-NaF-Mischung auf einer Vorwaage eingewogen und dann der Platintiegel, am besten bedeckt, in einen Tiegelofen gestellt. Dieser wird auf $\pm$ 10° genau auf eine Temperatur zwischen 610—650° C, bei unseren Versuchen stets auf etwa 640° C, eingestellt. Die Herstellung der Schmelzkuchen bei stets gleicher Temperatur ist eine wesentliche Voraussetzung für gut reproduzierbare Meßwerte[1]. Der Tiegel verbleibt 20 min ($\pm$ 3 min) im Tiegelofen. Nach dem Erkalten kann durch Umdrehen des Tiegels, wenn nötig durch leichtes Aufstoßen auf ein Uhrglas, der Schmelzkuchen herausgekippt werden. Die Messung kann schon nach Erkalten der Kuchen erfolgen, doch sinkt die Fluorescenzintensität besonders bei höheren Urankonzentrationen im Kuchen in den ersten Stunden merklich ab. Es empfiehlt sich daher, die Schmelzkuchen nach ihrem Auskühlen in einem Exsiccator über Nacht zu verwahren und erst am nächsten Tag zu messen. Die Kuchen können auf ihrer Unterseite durch Bleistift gekennzeichnet werden. Die bereiteten Standardschmelzkuchen haben wir 4 Monate lang in einem Exsiccator aufbewahrt und dabei keine Änderung der Fluorescenzintensität feststellen können.

Werden Proben auf Uran analysiert, so können nach der Anreicherungsoperation noch Spuren von Fremdionen mit dem Uran zusammen anfallen. Die meisten dieser Ionen bilden mit dem Carbonat der Schmelze schwerlösliche Carbonate, die aber zu Boden sinken, also bei Bestrahlung der oberen Schicht des Schmelzkuchens mit UV-Licht ohne Einfluß bleiben. Von den störenden Ionen, die als „Quencher" wirken, sind Cr, Mn, Co, Ni, Ag, La, Pt, Au, Pb, Ce, Pr, Nd von stärkstem Einfluß (1—10 μg dieser Elemente löschen die Uranfluorescenz zu 10 oder mehr Prozent). Fe, Cu, Zn, Sn und Th wirken schwächer (10—50 μg löschen etwa 10% der Uranfluorescenz). Ti und W rufen erst in Mengen von 50—1000 μg den gleichen Effekt hervor. Nb fluoresciert ein wenig, doch erst bei Anregung mit sehr kurzwelligem Licht[2], und dann wesentlich schwächer als Uran.

Arbeitsvorschrift. Die uranhaltige Lösung wird in einem Platintiegel zur Trockne verdampft. Nun werden in den Tiegel 5 g einer Mischung von Na_2CO_3-K_2CO_3-NaF im Verhältnis 45 : 45 : 10 auf einer Vorwaage eingewogen. Der Tiegel wird bedeckt in einem auf 640° C eingestellten elektrischen Ofen 20 min lang belassen. Nach dieser Zeit wird der Tiegel aus dem Ofen entfernt. Nach Auskühlen des Schmelzkuchens wird dieser durch Kippen des Tiegels auf ein Uhrglas gebracht und über Nacht in einem Exsiccator belassen. Am nächsten Tag wird in oben beschriebener Weise gemessen. Aus dem Galvanometerausschlag folgt an Hand einer unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Eichkurve der Urangehalt der Schmelze.

2. Bestimmung des Thoriums

Wir wendeten die photometrische Bestimmung mit Quercetin[21] an, die die Bestimmung von 1—60 μg Th in 10 ml gestattet.

Arbeitsvorschrift. Die thoriumhaltige Lösung wird in einer Schale zur Trockne eingedampft und zur Zerstörung vorhandener organischer Substanz mit Bromwasser abgeraucht. Der Rückstand wird in 2 ml 0,1 n Salzsäure aufgenommen und in einen 10 ml-Meßkolben gebracht; die Schale wird mit 1 ml 0,4 m Ascorbinsäurelösung ausgespült und diese ebenfalls in den Meßkolben gebracht. Nun wird eine Spatelspitze KSCN zugesetzt und gut umgeschwenkt, bis alles KSCN gelöst ist. Es werden 3 ml einer 0,1%igen Quercetinlösung zugefügt und abermals gut durchgemischt. Knapp vor der Messung wird mit Acetatpuffer p_H 5,6 (0,2 m Natriumacetatlösung — 0,2 n Essigsäure [~ 9 : 1]) aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und bei 445 mμ gemessen.

3. Anwendung der Methode von K. A. Kraus[13] auf Amberlite IRA 400

Der Uranmenge von 5 μg und Thoriummenge von 20 μg entsprechende Volumina der Uran- und Thoriumlösung wurden zusammen in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand in 100 ml 10 n Salzsäure aufgenommen und mit einer Geschwindigkeit von 10—12 Tropfen/min durch eine Säule (siehe Abb. 2) geschickt, die Amberlite IRA 400 enthielt und mit 10 n Salzsäure vorbehandelt worden war.

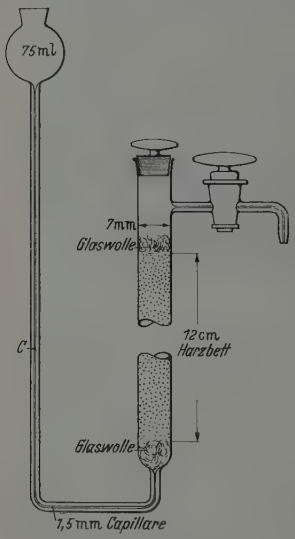


Abb. 2. Austauschersäule zur Uran-Thoriumtrennung

Das Uran wird dabei sorbiert, während Thorium, das keinen negativen Komplex bildet, nicht sorbiert wird, also im Effluent zu finden ist. Vor dem Eluieren des Urans wurde das Harzbett noch mit 10 n Salzsäure gewaschen und dann das Uran mit 150 ml 0,1 n Salzsäure eluiert.

Das Eluat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure abgeraucht, um das Chlorid, das die polarographische Bestimmung stört, zu entfernen, worauf Uran polarographiert wurde (siehe unter 1 a).

Der Effluent wurde zur Trockne verdampft und das Thorium, wie unter 2 angegeben, bestimmt.

Sowohl die Uran- als auch die Thoriumwerte, die mittels der erwähnten Meßmethoden erhalten worden waren, waren nicht reproduzierbar und lagen für beide Elemente zwischen 50 und 100% der eingesetzten Menge.

Auch verursachten die organischen Verunreinigungen, die aus dem Harz stammten, Schwierigkeiten. Offenbar wird das Harz Amberlite IRA 400 stärker von 10 n Salzsäure angegriffen als der Austauscher Dowex 1, den K. A. Kraus, G. E. Moore u. F. Nelson[13] verwendeten.

Der Verteilungskoeffizient zwischen Lösung und Harz war schon bei 5—8 n Salzsäure sehr hoch[14], so daß der Versuch nahe lag, Uran bei

niedrigerer Salzsäurekonzentration zu sorbieren, wobei das Harz wohl weniger stark angegriffen werden dürfte.

Gleichzeitig sollten die Ergebnisse von J. Korkisch, A. Thiard und F. Hecht[11] berücksichtigt werden. Diesen Autoren zufolge ist die Elution des Urans erst mit Salzsäure einer Normalität von 0,8—1 vollständig.

4. Sorbierbarkeit von Uran bei verschiedener Salzsäurekonzentration

Die Säule (Abb. 2) wurde mit Amberlite IRA 400 (Korngröße etwa 0,2—0,4 mm im trockenen Zustand) gefüllt und das Harzbett mit 100 ml Salzsäure derjenigen Normalität vorbehandelt, die später zur Sorption von jeweils 2 mg Uran verwendet wurde. Die Sorption erfolgte aus 100 ml Salzsäure entsprechender Normalität mit einer Geschwindigkeit von etwa 12 Tropfen/min. Nach beendeter Sorption wurde mit 50 ml Salzsäure der gleichen Normalität nachgewaschen. Effluent und Waschflüssigkeit wurden vereinigt und zur Trockne verdampft. Das nicht sorbierte Uran wurde gemessen.

Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, wird Uran schon aus 5 n Salzsäure gut, aus 6—6,5 n Salzsäure quantitativ an Amberlite IRA 400 sorbiert.

Diese Beobachtungen stimmen gut mit den von K. A. Kraus, F. Nelson u. G. E. Moore[14] gemachten Angaben überein. Nach diesen Autoren beträgt der Verteilungskoeffizient Dowex 1/Lösung in 5 n Salzsäure schon etwa 550, in 7 n Salzsäure 1500 und in 8—10 n Salzsäure etwa 1850. — Bei einem Verteilungskoeffizienten von 100 kann bereits von guter Sorption gesprochen werden.

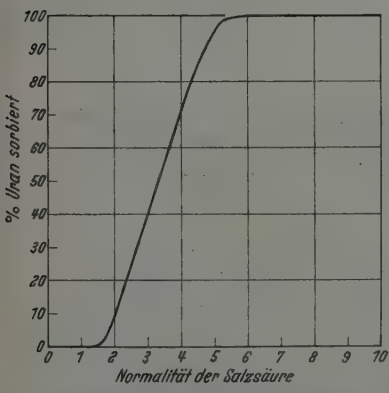


Abb. 3. Sorption von Uran an Amberlite IRA 400 in Abhängigkeit von der Normalität der Salzsäure

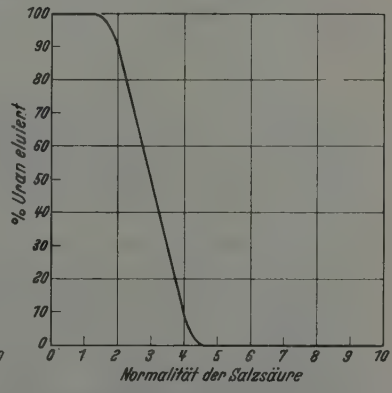


Abb. 4. Elution des Urans von Amberlite IRA 400 in Abhängigkeit von der Normalität der Salzsäure

5. Eluierbarkeit des Urans mit Salzsäure verschiedener Normalität

Auf einem mit 100 ml 6,5 n Salzsäure (vorbehandelten Harzbett wurden 5 μg Uran aus 100 ml 6,5 n Salzsäure sorbiert (Tropfgeschwindigkeit etwa 12 Tropfen/min) und mit 50 ml Salzsäure der gleichen Konzentration gewaschen. Die Elution erfolgte bei den einzelnen Versuchen mit Salzsäure verschiedener Normalität. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Abb. 4.

Wie zu ersehen ist, erfolgt die Elution mit Salzsäure einer Normalität von 0,5—1,5 quantitativ, so daß die Anwendung von 0,8 oder 1 n Salzsäure, die J. Korkisch, A. Thiard u. F. Hecht[11] benutzt haben, gerechtfertigt erscheint.

6. Uran-Thoriumtrennung durch Sorption des Urans aus 6,5 n Salzsäure und Elution mit 1 n Salzsäure

Die Vorbehandlung des Harzbettes erfolgte wie unter 5 angegeben. Es wurden 5 μg Uran und 20 bzw. 13,7 μg Thorium in der dort angegebenen Weise angewandt. Waschen und Eluieren (mit 1 n Salzsäure) erfolgten wie ebenfalls dort angegeben.

Tabelle 1. *Uran-Thoriumtrennung durch Sorption des Urans aus 6,5 n Salzsäure und Elution mit 1 n Salzsäure*

Uran			Thorium		
eingesetzt μg	gefunden μg	Abweichung %	eingesetzt μg	gefunden μg	Abweichung %
5	5,2	+ 4	20	22	+ 10
5	5,4	+ 8	20	22	+ 10
5	5,4	+ 8	20	19,6	— 2
5	5,4	+ 8	20	21,7	+ 8
5	4,9	— 2	20	19,2	— 4
5	5,6	+ 12	20	19,5	— 3
5	5,0	± 0	13,7	12,5	— 9
5	6,0	+ 20	13,7	12,5	— 9
5	5,1	+ 2	13,7	13,7	± 0
5	5,1	+ 2	13,7	13,7	± 0

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, kann unter den Bedingungen, die unter 5 beschrieben sind, die Trennung in brauchbarer Weise durchgeführt werden, wenn mit 1 n Salzsäure eluiert wird. Der mittlere Fehler (σ_M) beträgt für Uran 6,4%, für Thorium 6,5%.

7. Überprüfung der Reagentien auf Uran und Thorium, sowie des Effluents auf Uran und des Eluats auf Thorium

Wiewohl aus der Tab. 1 die Brauchbarkeit der Trennung bewiesen zu sein scheint, wurden der Vollständigkeit halber Säulenoperationen durchgeführt, bei denen kein Uran oder Thorium eingesetzt wurde (Leerwert). Im Mittel betrugen die gemessenen Uranwerte 0,6 μg, die Thoriumwerte 1 μg. Die Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung, so daß eine Berücksichtigung des Leerwertes für Uran und Thorium, bedingt durch Reagentien und Harz, nicht notwendig ist.

Bei einer Reihe anderer Säulenoperationen, bei denen nur mit Uran gearbeitet wurde, konnte nicht mehr Thorium, bei anderen Operationen, die nur Thorium verwendeten, nicht mehr Uran wie oben angegeben nachgewiesen werden.

Die Uran-Thorium-Trennung ist also innerhalb des gegebenen Fehlers quantitativ, wenn das Gemisch der beiden Elemente in 6,5 n Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von etwa 12 Tropfen/min über eine Säule, die mit 6,5 n Salzsäure vorbehandelten Amberlite IRA 400 enthält, geschickt wird. Das sorbierte Uran wird mit 1 n Salzsäure quantitativ eluiert. Thorium kann unter den Bedingungen der Trennung in beliebiger Menge vorhanden sein.

8. Reduktion der Flüssigkeitsvolumina für die Trennung

Eine Versuchsreihe hatte den Sinn, die Volumina der angewendeten Flüssigkeiten so weit wie möglich zu reduzieren, ohne dabei die Korngröße des Harzes, die Tropfgeschwindigkeit und die Größe des Harzbettes zu verändern[8]. Als optimale Bedingungen fanden wir bei einer Säulendimension von 120 mm × 5 mm:

Korngröße: 0,2—0,4 mm; Vorbehandlung des Harzbettes: 50 ml Salzsäure [6,5 n]; Sorption des Urans (Trennung von Thorium): 50 ml Salzsäure [6,5 n]; Waschen: 50 ml Salzsäure [6,5 n]; Eluieren des Urans: 50 ml 1 n Salzsäure; Tropfgeschwindigkeit für Sorption und Elution etwa 12 Tropfen/min. Die Vorbehandlung und das Waschen des Harzbettes können mit größtmöglicher Geschwindigkeit durchgeführt werden.

9. Bestimmung der maximal sorbierbaren Uranmenge

Bei den folgenden Versuchen wurde unter den Bedingungen gearbeitet, die unter 7 angegeben sind.

Tabelle 2. *Bestimmung der maximal sorbierbaren Uranmenge*

Uran eingesetzt	µg Uran gefunden			sorbiert %
	1. Eluat	2. Eluat	Effluent	
5 µg	5	—	0	100
10 µg	11	—	0	100
50 µg	46	—	0	100
100 µg	105	—	0	100
500 µg	516	16	0	100
1 mg	1025	31	0	100
5 mg	4930	50	0	100
10 mg	—	—	40	99,6
50 mg	—	—	6300	88
100 mg	—	—	42000	58

Es wurden nur reine Uranlösungen verwendet. Die Uranmengen wurden allmählich von 5 µg bis 100 mg gesteigert. Bei den Mengen über 1 mg wurde die Tropfgeschwindigkeit bis auf 6 Tropfen/min herabgesetzt. Um mögliche Fehler, die durch unvollständige Elution des Urans bedingt sein können, zu vermeiden, wurde ein zweites Mal mit 50 ml 1 n Salzsäure eluiert und die beiden Eluate getrennt eingedampft und gemessen. Bei den Uranmengen über 5 mg wurde nur mehr die Uranbestimmung im Effluent vorgenommen.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß unter den oben angegebenen Bedingungen bis zu 5 mg Uran quantitativ sorbiert werden können. Wichtig ist, daß für jeden der obigen Sorptionsversuche frisches Harz verwendet wurde. Wenn das Harz einige Male verwendet wird, sinkt das Adsorptionsvermögen auf einen Bruchteil seines ursprünglichen ab. Diese Beobachtung wurde schon von Jentzsch[1] gemacht, der mit Wofatit L 150 arbeitete.

10. Verhalten anderer Kationen

Um ein Bild über das Verhalten von Fremdionen unter den Bedingungen der Uran-Thoriumtrennung (siehe 7) zu gewinnen, wurde das jeweils zu überprüfende Kation (5 mg) unter den Bedingungen von 7 über eine frisch gefüllte Säule geschickt. Tab. 3 gibt die Ergebnisse dieser Versuche wieder.

Tabelle 3. *Verhalten anderer Kationen*

Ion	vollständig oder teilweise sorbiert	nicht sorbiert	vollständig oder teilweise eluiert	nicht eluiert	Literatur
Fe^{3+}	+		+		9, 10, 16
Cu^{2+}	+		+		10, 12
Co^{2+}	+		+		17, 12
Mn^{2+}	+			+	9, 12
Mo^{6+}	+		+		14
Bi^{3+}	+			+	18, 10
Pb^{2+}	+		+		18, 10
W^{6+}	+		+		14
Zn^{2+}	+		+		12, 10
As^{3+}		+			10, 19
Cd^{2+}	+			+	10
Sn^{2+}	+			+	10
Ti^{3+}	+		+		15
Ni^{2+}		+			17, 10, 12
Al^{3+}		+			16, 10
Hg^{2+}	+			+	7
Cr^{3+}		+			10

Wie aus der Tab. 3 zu ersehen ist, kann Thorium von Eisen, Kupfer, Kobalt, Mangan, Molybdän, Wismut, Blei, Wolfram, Zink, Cadmium, Zinn, Titan und Quecksilber sowie von Alkali- und Erdalkalimetallen[8,10,16], Uran von Mangan, Wismut, Cadmium, Zinn, Arsen, Nickel, Aluminium, Quecksilber und Chrom unter den Bedingungen von 7 getrennt werden. Uran *und* Thorium lassen sich also von Mangan, Wismut, Cadmium, Zinn und Quecksilber trennen.

11. Arbeitsvorschrift

a) Geräte. Beckman B-Spektrophotometer; Fluorimeter der Fa. B. Lange, Berlin, mit Drosselspule und Spiegelgalvanometer (siehe Abb. 1, S. 30) oder Polarograph der Fa. Sargent, Chicago, USA; regulierbarer elektrischer Ofen; Austauschersäule (siehe Abb. 2, S. 32).

b) Reagentien für die Trennung: Salzsäure p. a., durch Verdünnen mit dest. Wasser 6,5 n und 1 n; für die fluorimetrische Uranbestimmung: Na_2CO_3-K_2CO_3-NaF-Mischung im Verhältnis 45 : 45 : 10; für die polarographische Uranbestimmung: 0,01 n Salpetersäure; für die Thoriumbestimmung: Bromwasser, 0,1 n Salzsäure, 0,4 m Ascorbinsäurelösung, KSCN p. a. (Merck), 0,1%ige Quercetinlösung in redest. Alkohol, Natriumacetat-Essigsäure-Puffer (p_H 5,6), bidest. Wasser.

c) Trennung und Bestimmung. Die uran- und thoriumhaltige Lösung, die maximal 5 mg Uran enthalten darf, wird in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand in 50 ml 6,5 n Salzsäure aufgenommen und mit einer Geschwindigkeit von etwa 12 Tropfen/min über eine mit Amberlite IRA 400 gefüllte Säule (siehe Abb. 2) geschickt. Das Harzbett, das mit 50 ml 6,5 n Salzsäure vorbehandelt worden ist, wird nach der Sorption mit 50 ml 6,5 n Salzsäure gewaschen. Die Elution des Urans mit 50 ml 1 n Salzsäure wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 12 Tropfen/min ausgeführt. Die Bestimmung des Urans erfolgt wie unter 1 a oder 1 b, die Thoriumbestimmung wie unter 2 angegeben.

Zusammenfassung

Es wird eine Uran-Thoriumtrennung mittels des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA 400 beschrieben. Uran(VI) läßt sich von Thorium und einer Reihe anderer Kationen dadurch trennen, daß es mit 6,5 n Salzsäure einen negativ geladenen Komplex bildet, der am Austauscherharz sorbiert wird, während Thorium keinen Komplex bildet und daher nicht sorbiert wird. Uran wird mit 1 n Salzsäure eluiert.

Zur Bestimmung des Urans wird eine genaue und empfindliche fluorimetrische Bestimmung angewendet, die durch Einfachheit und Billigkeit der dazu verwendeten Apparate gekennzeichnet ist.

Das Verhalten anderer Kationen unter den Bedingungen der Trennung wurde qualitativ studiert und die Möglichkeit der Trennung des Urans und Thoriums von den erwähnten Kationen diskutiert.

Herrn Prof. Dr. F. Hecht, der diese Arbeit ermöglichte, sei für seine stete Hilfe herzlich gedankt.

Literatur

[1] Fletcher, M. H.: Collected Papers on Methods of Analysis for U und Th. Geological Survey Bulletin 1006. US. Government Printing Office, Washington 1954. S. 51 ff. — [2] Grimaldi, F. S., I. May, M. H. Fletcher and J. Titcomb: wie [1], S. 1 ff. — [3] Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak u. A. Thiard: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957). — [4] Hernegger, F., u. B. Karlik: S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa **144**, 217 (1935); vgl. diese Z. **109**, 50 (1937). — [5] Hyde, E. K.: International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Genf 1955), Nr. 728. — [6] Hyde, E. K., u. J. Tolmach: US AEC Report ANL 4248 (1955). — [7] Jentzsch, D.: diese Z. **150**, 241 (1956). — [8] Jentzsch, D.: diese Z. **152**, 134 (1956). — [9] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 17 (1955). — [10] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **146**, 88 (1955). — [11] Korkisch, J., A. Thiard u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1422; vgl. diese Z. **155**, 57 (1957). — [12] Kraus, K. A., u. G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955). — [13] Kraus, K. A., G. E. Moore u. F. Nelson: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2692 (1956). — [14] Kraus, K. A., F. Nelson u. G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **77**, 3972 (1955). — [15] Kraus, K. A.,

F. Nelson u. G. W. Smith: J. physic. Chem. **58**, 11 (1954). — [16] Moore, G. E., u. K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1952). — [17] Moore, G. E., u. K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **74**, 843 (1952); vgl. diese Z. **147**, 145 (1955). — [18] Nelson, F., u. K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **76**, 5916 (1954). — [19] Nelson, F., u. K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **77**, 4508 (1955). — [20] Rodden, C. J.: International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Genf 1955), Nr. 952. — [21] Tomic, E., u. H. Khalifa: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 668. — [22] Williams, A. F.: Analyst **77**, 297 (1952); vgl. diese Z. **139**, 117 (1953). — [23] Wright, jr., W. B.: US AEC Report Y 884 (1952).

Dr. E. Tomic, II. Chem. Univ. Inst., Wien IX, Währingerstr. 38 (Österreich)

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Landwirtschaftlichen Universität, Budapest

Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. II*

Hydrazinbestimmung mit Kaliumbromatmaßlösung

Von

L. Szekeres, E. Sugár und É. Pap

(Eingegangen am 30. Dezember 1957)

In den letzten Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde versucht, Hydrazin durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung[5] bzw. durch Oxydation mit Vanadinsäure[2] zu bestimmen. Mehrere Verfahren zur indirekten Bestimmung des Hydrazins durch Oxydation mit Jodsäure[1,6,7] bzw. zur unmittelbaren Titration des Hydrazins mit Jodatlösung[3] sind bekannt. In der Praxis verbreitete sich jedoch die durch Oxydation des Hydrazins mit Jod durchgeführte unmittelbare Bestimmungsmethode[8]. Bei Anwesenheit von $NaHCO_3$ reagiert nämlich Jod mit Hydrazin nach der folgenden Gleichung:

$$N_2H_4 + 2\ J_2 = N_2 + 4\ HJ.$$

Nach Beendigung der Reaktion kann der Jodüberschuß mit Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen werden.

Die Oxydation des Hydrazins durch Bromsäure verläuft auch quantitativ in einer sauren Lösung nach der Gleichung:

$$3\ N_2H_4 + H_2SO_4 + 2KBrO_3 = 3\ N_2 + 6\ H_2O + K_2SO_4 + 2\ HBr.$$

Diese Reaktion wurde zur indirekten Hydrazinbestimmung in der Weise verwendet, daß man eine saure Hydrazinlösung mit einer überschüssigen Menge $KBrO_3$-Lösung reagieren ließ und anschließend den

* Teil I: Vgl. diese Z. **159**, 418 (1957/58).

Bromatüberschuß jodometrisch zurückmaß[4]. Später wurde auch ein unmittelbares Titrationsverfahren entwickelt[4], wobei eine saure Hydrazinlösung bei 60° C in Anwesenheit von Kaliumbromid und Indigocarmin als Indicator mit Kaliumbromatmaßlösung titriert wurde.

Die bromatometrische Messung des Hydrazins ist zweifellos vorteilhaft, es scheint jedoch zweckmäßig zu sein, bei solchen bromatometrischen Messungen die irreversiblen Farbstoffindicatoren durch reversible Indicatoren zu ersetzen. Dieser Gedanke veranlaßte uns, die Möglichkeit einer reversiblen Indication bei der bromatometrischen Bestimmung des Hydrazins zu untersuchen.

Es wurde gefunden, daß sich die Jodstärke als reversibler Indicator bei Titrationen mit Kaliumbromatmaßlösung meist gut bewährt[9].

In saurem Medium findet nämlich keine Reaktion zwischen Jod und Hydrazin statt. Wenn je ein Tropfen alkalischer Jodlösung und Stärkelösung zu einer Hydrazinlösung zugegeben werden, färbt sich das Gemisch blau und entfärbt sich bei der nachfolgenden Titration mit Kaliumbromat nur dann, wenn auf die Einwirkung des ersten Tropfens überschüssiger Maßlösung elementares Brom bzw. später Jodmonobromid gebildet wird. Falls während der Titration JBr als Übergangsprodukt entstehen würde und in der Lösung noch unreagiertes Hydrazin anwesend wäre, dann würde Jodmonobromid durch dieses Hydrazin zu elementaren Jod reduziert, d. h. der Indicator wirkte reversibel. Bei der Titration des Hydrazins mit Kaliumbromatmaßlösung arbeiteten wir in einem ungefähr 1 n salzsauren Medium. Bei höheren Salzsäurekonzentrationen verläuft die Titration sehr langsam, weil der Indicator sich vorübergehend entfärbt. Bei verdünnten Salzsäurelösungen erfolgt dagegen die Oxydation des Hydrazins nur unvollkommen.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden 10 ml-Anteile einer 0,1 n Hydrazinsulfatlösung mit einer 0,1 n $KBrO_3$-Maßlösung in ungefähr 1 n salzsaurem Medium — in Anwesenheit von Jodstärke als Indicator — titriert. Die Ergebnisse wurden durch jodometrische Messungen geprüft. Dem bei diesen Kontrollmessungen erhaltenen Hydrazingehalt entsprach theoretisch ein Verbrauch von 9,95 ml 0,1 n $KBrO_3$-Maßlösung. Der Durchschnittsverbrauch bei mehrfach wiederholten Messungsreihen von je 10 Titrationen betrug 9,98 ml.

Beschreibung der Methode

Man pipettierte 10 ml der ungefähr 0,1 n Lösung des zu bestimmenden Hydrazinsulfates in die Titrierflasche, säuerte mit 50 ml n Salzsäure an, gab 1 ml Stärkelösung und 1 Tropfen ungefähr 0,1 n alkalische Jodlösung zu und titrierte sodann das blau gefärbte Gemisch mit einer 0,1 n $KBrO_3$-Lösung. Unmittelbar vor dem Endpunkt der Titration wandelte sich die blaue Farbe der Lösung zu Violettrot um, während der nächste Tropfen der Maßlösung eine Entfärbung der Lösung hervorrief.

Die Kontrolle der Methode wurde folgendermaßen durchgeführt: Man mischte Anteile von 10 ml der zu untersuchenden Lösung mit 20 ml Wasser, 1 g $NaHCO_3$ und 20 ml 0,1 n Jodlösung, säuerte nach einer Wartezeit von 2—3 min mit wenig Salzsäure an und titrierte den Jodüberschuß mit einer Natriumthiosulfatmaßlösung. Der Faktor der Jodlösung wurde in jedem Fall durch eine Blindprobe eingestellt.

Zusammenfassung

Es wurde gefunden, daß man Hydrazin mit $KBrO_3$-Maßlösung in ungefähr 1 n salzsaurem Medium in Anwesenheit von Jodstärke als reversiblem Indicator verläßlich bestimmen kann.

Literatur

[1] Hale, C. F., and H. W. Redfield: J. Amer. chem. Soc. **33**, 1353 (1911); vgl. auch diese Z. **64**, 391 (1924). — [2] Hofmann, K. A., u. F. Küspert: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 64 (1898); vgl. diese Z. **42**, 663 (1903). — [3] Jamieson, G. S.: Amer. J. Sci. (4) **33**, 352 (1912); vgl. diese Z. **52**, 782 (1913). — [4] Kurtenacker, A., u. J. Wagner: Z. anorg. allg. Chem. **120**, 261 (1922); vgl. diese Z. **62**, 57 (1923). — [5] Petersen, J.: Z. anorg. allg. Chem. **5**, 1 (1894); vgl. diese Z. **34**, 245 (1895). — [6] Rimini, E.: Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. (5) **15**, II. 320 (1906); vgl. diese Z. **55**, 284 (1916). — [7] Rimini, E.: Gazz. chim. ital. **29**, I, 265 (1899); vgl. diese Z. **40**, 420 (1901). — [8] Stollé, R.: J. prakt. Chem. **66**, 332 (1902); vgl. auch diese Z. **64**, 223 (1924). — [9] Szekeres, L., E. Sugár u. É. Pap: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 264 (1957); vgl. diese Z. **159**, 418 (1957/8).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest, VII. Peterdy u. 12. — Dr. E. Sugár-Novák, Budapest, VIII. Kisfaludy u. 28/a. — Dr. É. Pap-Fekete, Budapest, XIII. Szent Istvan park 22

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin, Italien

Die chromatographische Analyse des Xeroforms

Von

Angelo Castiglioni

(Eingegangen am 2. Januar 1958)

Bekanntlich dient zur Beurteilung der Reinheit des Xeroforms (Wismut-Tribromphenolat) die Bestimmung von etwa anwesendem freiem Tribromphenol sowie die Feststellung der Beimischung von basischem Wismutgallat (Dermatol). Um die Gegenwart von Tribromphenol nachzuweisen, stützt man sich auf die Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol und auf ihre Unlöslichkeit in Wasser. Man schüttelt 0,5 g der Substanz mit Alkohol, filtriert und versetzt 1 ml des Filtrats mit 15 ml Wasser; hierbei darf kein Niederschlag entstehen. Die Gegenwart von basischem Wismutgallat erkennt man an der rötlichen Färbung, die es bei Behandlung mit Natriumhydroxyd an der Luft ergibt. Versetzt man 1 g des Produkts mit 10 ml Natronlauge, so darf keine Färbung auftreten[1].

In kleinen Substanzmengen ist auch der Nachweis kleiner Gehalte des basischen Gallats möglich, weil die rötliche Färbung, die es in Gegenwart von Natriumhydroxyd annimmt, deutlich wahrnehmbar ist. Dagegen gelingt es nicht, das Tribromphenol zu erkennen, da es, wenn man nach den angegebenen Bedingungen verfährt, nicht möglich ist, eine Trübung zu bemerken.

In solchen Fällen bedient man sich der chromatographischen Analyse, die ein leichtes Erkennen des Tribromphenols gestattet, selbst wenn man von sehr kleinen Substanzmengen ausgeht. Es genügt, die Substanz mit etwas Äthanol auszuschütteln und mit der resultierenden Flüssigkeit, die das Xeroform in Suspension und das Tribromphenol in Lösung enthält, eine aufsteigende Chromatographie vorzunehmen, indem man als Eluierungsmittel wassergesättigtes Butanol benutzt. Das Tribromphenol wandert in der Nähe der Flüssigkeitsfront und kann durch eine verdünnte Silbernitratlösung, die mit dem Tribromphenol eine intensive Orangefärbung ergibt[2,3], nachgewiesen werden. Die Erkennung ist noch ganz deutlich, wenn auf dem Papier kaum 20 μg Tribromphenol vorhanden sind.

Bei demselben chromatographischen Verfahren kann man auch die Gegenwart von basischem Wismutgallat nachweisen. Ebenso wie das Xeroform ist das basische Wismutgallat in Äthanol unlöslich; doch wird es von Säuren unter Freiwerden von Gallussäure zersetzt, während das Xeroform durch Säureeinwirkung Tribromphenol in Freiheit setzt. Wenn man daher zur alkoholischen Suspension der Mischung einen Tropfen Salzsäure hinzufügt und erwärmt, so wird die Flüssigkeit klar. Unterwirft man diese der aufsteigenden Chromatographie mit wassergesättigtem Butanol, so kann man das basische Gallat erkennen, denn die davon herrührende Gallussäure zeigt einen R_f-Wert von etwa 0,5. Besprüht man den Papierstreifen mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Eisen(III)-ammoniumsulfat, so erscheint bei dem angegebenen R_f-Wert ein schwärzlichblauer Fleck, der auch noch erkennbar ist, wenn man von nur 20 μg basischem Gallat ausgegangen ist.

Verwendet man daher nach der unten angegebenen Vorschrift eine neutrale alkoholische Suspension und eine saure alkoholische Lösung der zu analysierenden Substanz, kann man mit einer einzigen Chromatographie erkennen, ob neben dem Xeroform auch Tribromphenol, basisches Wismutgallat oder beide vorhanden sind (siehe Tab. 1).

Zur Ausführung der Probe geht man folgendermaßen vor: Man suspendiert eine kleine Menge der zu analysierenden Substanz in 95%igem Äthanol, gibt zu einem Teil der Suspension einen Tropfen konz. Salzsäure und erwärmt zum Sieden, wobei man eine klare Flüssigkeit erhält. Auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 trägt man etwa 0,5 ml der Suspension bzw. der Lösung auf, so daß zwei Flecken nebeneinander entstehen, die der aufsteigenden Chromatographie unterworfen werden, wobei man als Eluierungsmittel mit Wasser gesättigtes Butanol verwendet. Nach

Tabelle 1

	Reagens	Neutrale alkoholische Suspension Färbung	Saure alkoholische Lösung Färbung
Xeroform + bas. Wismutgallat + Tribromphenol	Silbernitrat	orange	orange
	Eisen(III)-alaun	—	schwärzlichblau
Xeroform + bas. Wismutgallat	Silbernitrat	—	orange
	Eisen(III)-alaun	—	schwärzlichblau
Xeroform + Tribromphenol	Silbernitrat	orange	orange
	Eisen(III)-alaun	—	—

etwa 2 Std ist die Flüssigkeit ungefähr 8 cm von dem Startpunkte entfernt. Man entwickelt mit einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat an der Front. Bei der sauren alkoholischen Lösung erscheint stets ein orangefarbiger Fleck, der entweder durch das schon anfangs vorhandene Tribromphenol oder durch das infolge der sauren Zersetzung des Xeroforms gebildete, entstanden ist; während bei der alkoholischen Suspension der Fleck nur dann erscheint, wenn das Tribromphenol ursprünglich in der Mischung enthalten war. Ungefähr auf halbem Wege zwischen dem Startpunkt der Flecken und der Flüssigkeitsfront spritzt man eine verdünnte wäßrige Lösung von Eisen(III)-ammoniumsulfat auf. Im Chromatogramm der sauren alkoholischen Lösung erscheint sodann in Gegenwart von basischem Gallat ein schwärzlichblauer Fleck.

Literatur

[1] Lebeau, P., et M. M. Janot: Traité de pharmacie chimique, tome II, S. 867. Paris: Masson & Co. 1955/56. — [2] Purgotti, A.: Gazz. chim. ital. **16**, 527 (1886). — [3] Torrey, H. A., u. W. H. Hunter: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4332 (1907).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. Bruno Lange, *Kolorimetrische Analyse.* 5., neubearbeitete und erweiterte Auflage unter Mitarbeit von H. Hirschmüller und K. Menzel. XXIV, 482 Seiten mit 148 Abbildungen und 18 Tabellen. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1956. Preis Ganzleinen 29,— DM.

Das nunmehr in der 5. Auflage vorliegende Langesche Buch[1] stellt nach wie vor eine durchaus brauchbare Vorschriftensammlung und Einführung in das Gebiet der Colorimetrie bzw. Photometrie dar. Freilich können die angegebenen Methoden nicht kritiklos für alle Fälle verwandt werden. Bei der Fülle der angegebenen Methoden muß es der Sachkenntnis des Analytikers überlassen bleiben zu entscheiden, welche Methode zu welchem Zweck brauchbar ist. Hierbei sind die jeweils angegebenen Literaturstellen als besondere Hilfe anzusehen. Um Mißerfolge bei Benutzung des Buches zu vermeiden, ist eine kritische Einstellung zu den gegebenen Arbeitsvorschriften, die nur zum Teil überprüft sind, also durchaus am Platze.

[1] Besprechung der 4. Auflage: diese Z. **137**, 354 (1952/53). W. Schneider

Auslöschen der Cyanbanden bei der Spektralanalyse von Lösungen. V. D. Pisarev und T. A. Ivanova[1] bestätigen durch Untersuchungen der Spektren von Lösungen (erzeugt im Funken- und Bogengenerator) mit dem Quarzspektrographen (ISP—22) die Angaben anderer Autoren, daß durch Einführen von Alkalimetallsalzen (vorwiegend wurden Kaliumsalze verwendet) die störenden Cyanbanden abgeschwächt werden, und zwar wirksamer im Bogenspektrum als im Funkenspektrum. Die Wirkung beruht auf dem niedrigen Ionisationspotential der Alkalimetalle (das vom Li zum Cs abfällt) und der damit verbundenen Temperatursenkung. Allerdings wird das ganze Spektrum durch Einführen der Alkalimetalle abgeschwächt, die Gesamtempfindlichkeit leidet jedoch nicht daran, da die Neigung der Eichkurven (nach analytischen Paaren) dann besser liegt und der geradlinige Teil länger wird.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 324—327 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ing.-Inst. für Eisenbahntransport, Novosibirsk (UdSSR). A. v. Wilpert

Infrarotanalyse. *Zur Wiederverwendung von AgCl-Fenstern für die IR-Analyse* schlagen W. C. Schwemer, J. E. Murphy und L. Williamson[1] ein einfaches Verfahren vor. Die benutzten Fenster werden zunächst mechanisch mit einem einseitigen Rasiermesser und Sandpapier (Nr. 600-A) von den Verunreinigungen und dunklen Flecken gereinigt, dann etwa 2 min in konz. Ammoniaklösung getaucht, mit Wasser gespült und mit einem faserfreien Lappen trocken gerieben. Zur Beseitigung der Kratzer wird dann das Fenster in einer gewöhnlichen Presse, wie sie für Kaliumbromid-Preßlinge üblich ist, bei etwa 560 at behandelt. Die Fenster sind danach wieder völlig klar und durchsichtig.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1113 (1957). S. C. Johnson & Son, Inc., Racine, Wis. H. Specker

Gemische von J-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure) (12, 14 μ) und γ-Säure (2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure) (12,36 μ) sowie Amino-J-Säure (2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure) (12,24 μ) und Amino-G-Säure (2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure) (12,50 μ) können nach S. Tanaka und M. Ogawa[1] quantitativ anhand ihrer an Kaliumbromid-Preßlingen gemessenen *Infrarotspektren* mit Standardabweichungen von 1,7 bzw. 1,4% analysiert werden, wobei die Absorption der jeweiligen zweiten Komponente bei der Frequenz der Schlüsselbande (siehe oben) der ersten Komponente (und umgekehrt) über entsprechende, mit den reinen Substanzen aufgestellte Eichkurven rechnerisch berücksichtigt wird. Die Eichkurven sind für die angegebenen Substanzen bis zu Gehalten von 2,5—3 mg/500 mg KBr linear. Entsprechende Messungen in Nujol sind unbefriedigend. Die Spektren (Nujol und KBr) der vier Substanzen sowie die von den Verff. zur Herstellung der Kaliumbromidpreßlinge benutzte Presse sind im Original abgebildet.

[1] Jap. Analyst **6**, 285—290 (1957). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng. Univ. Tokyo u. Chuo Univ. (Japan). H. Specker

Gaschromatographie. *Über den Einfluß der Feuchtigkeit beim Silicagel auf die chromatographische Trennung der Gase* berichten N. M. Turkel'taub, A. I. Koljubjakina und M. S. Selenkina[1]. Es wurden 4 russische Silicagelmarken untersucht. Diese Adsorbentien füllte man in eine kleine Säule und prüfte die Adsorption von gesättigten sowie ungesättigten Kohlenwasserstoffen *(Äthan-Äthylen* bis *Butan-Butylen)* am Silicagel. Die Chromatogramme wurden sodann mit einem trockenen Luftstrom (frei von Säuredämpfen) in einem beweglichen Temperaturfeld eines elektrischen Ofens (mit konstantem Temperaturgradienten) entwickelt. Es zeigte sich, daß Schwefelsäure (und Salzsäure) im Silicagel eine nicht umkehrbare Adsorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe verursachen. Vorheriges

Auswaschen dieser Säuren und Trocknen des Silicagels verbürgen nicht die Trennbarkeit der Kohlenwasserstoffe. — Zusatz von Alkali zum Silicagel empfiehlt sich nicht, da es die Adsorptionskapazität des Gels (und auch die Adsorptionswärme) sehr stark senkt. Hingegen werden gute Trennungsergebnisse erhalten, wenn das Gel einen gewissen Grad an Feuchtigkeit enthält. Diese aktivierte Adsorption wird bei den 4 Marken bei 3—6% Feuchtigkeit erzielt. Der Wassergehalt kann reguliert werden. Die Marke ASM weist die stärkste Aktivierbarkeit auf. Durch Wasserzusatz wird die Adsorptionskapazität für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe stärker als für die gesättigten gesenkt. Kurvenbilder erläutern die Trennungsergebnisse.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 302—312 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. geolog. Erdölschürfung, Moskau. A. v. WILPERT

Zur reproduzierbaren Einführung sehr kleiner Mengen von flüssigen Analysensubstanzen (einige μl) in gaschromatographische Säulen eignet sich eine von R. E. DAVIS und J. M. MCCREA[1] beschriebene Anordnung, deren Wirkungsweise an

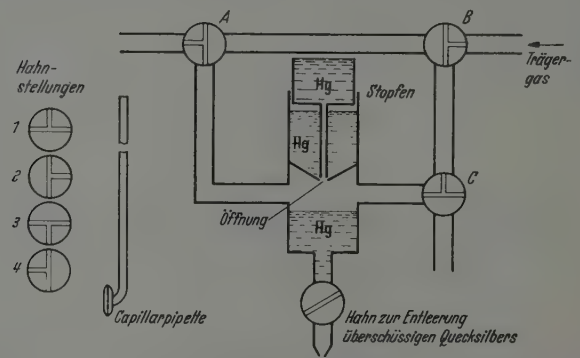


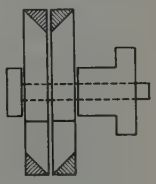
Abb. 1. Anordnung zur Einführung flüssiger Analysensubstanzen (μl) in gaschromatische Säulen nach DAVIS u. MCCREA

Abb. 1 erläutert sei. Die im Nebenschluß des Trägergasstromes liegende Verdampfungskammer zwischen den Hähnen *A* und *C* mit einer durch Quecksilber verschlossenen Öffnung im mittleren, weiten Teil wird zunächst über *C* (Stellung 4) evakuiert, wobei *A* und *B* in Stellung 1 sind. Dann saugt man die flüssige Analysensubstanz in die mit einem Stiel versehene, selbstfüllende Capillarpipette, schließt Hahn *C* (Stellung 1), entfernt den Stopfen vom Mittelteil der Kammer und setzt sofort die Pipette auf die Öffnung, so daß ihr Inhalt vom nachströmenden Quecksilber in die evakuierte Kammer gedrückt wird, wo er verdampft. Danach setzt man den Stopfen wieder auf und dreht die Hähne *A* und *B* in Stellung 4 bzw. 2, so daß die verdampfte Probe von Trägergas in die Säule geführt wird. Unverdampfte Anteile werden im Gasstrom rasch verdampft. Die Anordnung kann mit einer Heizung und fettfreien Ventilen versehen und dann bis etwa 50° C benutzt werden. In diesem Fall ist Gallium wegen seines geringeren Dampfdruckes als Sperrflüssigkeit vorzuziehen. — Die aus der Höhe der Elutionsbanden ermittelte

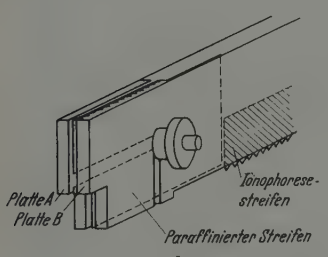
Standardabweichung für die Fülloperation ist für 3,6 μl-Proben von 2-Methylbutan zu 1,2%, für ebensolche Proben von 2,2,4-Trimethylpentan zu 2,2% angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1114—1115 (1957). M. W. Kellogg Co., Jersey City, N. J. (USA). H. HARTKAMP

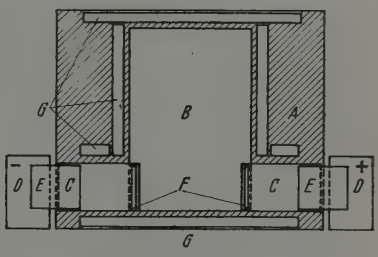
Eine Elutionsvorrichtung für die Papierchromatographie und Papierionophorese beschreibt C. G. HONEGGER[1]. Aufbau und Wirkungsweise der gegenüber früheren Angaben[2] verbesserten Anordnung sind anhand der Abb. 2a, b zu erkennen. Der zu eluierende Ionophoresestreifen und die der seitlichen Abdichtung dienenden paraffinierten Papierstreifen werden bündig aneinander anschließend zwischen die beiden Spiegelglasplatten *A* und *B* gelegt, die mittels Klemmschrauben zusammengepreßt werden. Das Elutionsmittel wird in die von den schrägen Aussparungen an den oberen Plattenrändern gebildete Wanne gegeben, das unten austretende Eluat in der früher beschriebenen Weise[2] gesammelt. — In der gleichen Arbeit beschreibt der Verf. eine *Einrichtung zur kombinierten elektrophoretisch-chro-*



a



b



c

Abb. 2a—c. Elutionsvorrichtung nach HONEGGER: a u. b Streifen zwischen Glasplatten *A* u. *B*; Aufsicht auf die Apparatur

matographischen Auftrennung von Substanzgemischen auf einem Papier (vgl. Abb. 2c), die sich besonders bei der Abtrennung schwer eluierbarer Substanzen, z. B. *5-Hydroxytryptamin*, bewährt hat. Das Elektrophorese- und Chromatographiepapier *B* (38×25 cm, Whatman Nr. 1) wird auf die Glasplatte *A* (55×45×0,6 cm) aufgepreßt. Bei der zuerst durchzuführenden Elektrophorese im unteren Drittel des Papierbogens dienen als Stromzuführungen von den Elektrodengefäßen *D* zwei Cellophanschläuche *E*, in welche mit Pufferlösung getränkte Gazestreifen eingelegt sind und daran anschließend zwei ebenfalls pufferbeladene Filterpapierstreifen *C* (16×15 cm), deren Enden durch die Glasplatten *F* auf den Papierbogen gedrückt werden. Dieser ist von den feuchten Filterpapierwülsten *G* umgeben, auf welchen eine Abdeckplatte liegt. Als Pufferlösung, die sowohl zur Elektrophorese als auch zur Chromatographie von Aminen geeignet ist, empfiehlt der Verf. Citratpuffer. Verf. diskutiert ferner verschiedene Kühlsysteme zur Abführung der bei hohen Elektrophoresespannungen (> 800 Volt) auftretenden störenden Jouleschen Stromwärme. Die Anwendung der Einrichtung wird anhand der Abtrennung von *5-Hydroxytryptamin aus einem Gewebsextrakt einer Carcinoidmetastase* gezeigt.

[1] Helv. chim. Acta **40**, 846—851 (1957). Psychiatrische Universitätsklinik und Neurologische Universitäts-Poliklinik Basel (Schweiz). — [2] HONEGGER, C. G.: Helv. chim. Acta **39**, 1671 (1956); vgl. diese Z. **157**, 439 (1957). H. HARTKAMP

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Literatur. *Handbuch der mikrochemischen Methoden.* Herausgegeben von F. Hecht und M. K. Zacherl, Band I/Teil 1: *Organisch-präparative und mikroskopische Methoden.* H. Lieb und W. Schöniger, *Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie.* L. Kofler und A. Kofler, *Mikroskopische Methoden.* VI, 236 Seiten mit 136 Abbildungen. Springer-Verlag, Wien 1954. Preis Ganzl. 47,50 DM. (Bei Abnahme des ges. Hdb. 38,— DM.)

Vor der Durchführung quantitativer Analysen organischer Substanzen ist es meist erforderlich, diese rein darzustellen. Daher wird auch das fünfbändige Werk mit diesem Abschnitt eingeleitet. — Bei der Gestaltung legen Lieb und Schöniger besonderes Gewicht auf die Wiedergabe einer Auswahl der für mikropräparatives Arbeiten geeigneten Geräte. Ausgehend von allgemeinen chemischen Methoden werden dazu Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten, Trocknen, Extraktion, Dialyse, Umkristallisieren, Destillation, Sublimation und Adsorption besprochen. Infolge des begrenzten Rahmens der Darstellung wird es in vielen Fällen aber notwendig sein, auf die nach jedem Kapitel genannten Originalarbeiten, die bis 1951 erfaßt sind, zurückzugreifen. Als vorteilhaft wird eine übersichtliche Zusammenfassung in Tabellenform empfunden, in welcher neben allgemeinen Angaben wie Lösungsmittel, Kältemischungen und Heizbäder die Arbeitsbereiche verschiedener Apparaturen hinsichtlich der benötigten Substanzmengen angegeben werden (Trennung durch Extraktion, Destillation und Sublimation). Der anschließende Beitrag von L. und A. Kofler über mikroskopische Methoden bringt in logischer Folge zur ersten Abhandlung die Beschreibung geeigneter Verfahren zur Reinheitsprüfung. Über den üblichen Rahmen hinaus werden hierzu noch weitere physikalische Merkmale, die der Charakterisierung des Reinheitsgrades dienlich sind, hinzugezogen. Besondere Berücksichtigung finden die von Kofler entwickelten bzw. verbesserten Apparaturen, wie z. B. Mikroschmelzpunktsapparat, Mikrokühltisch, Hochtemperaturblock, Thermomikroskop, Heizbank mit Beschreibung ihrer Arbeitsweise. Das Arbeitsgebiet ist in folgende Abschnitte gegliedert: Schmelzpunkts-Mikrobestimmung, Lichtbrechung der Schmelze, Gemische, Arbeitsgang zur Identifizierung, Identifizierung organischer Flüssigkeiten, Molekulargewichtsbestimmung, Mikrothermoanalyse, orientierte Verwachsungen organischer Kristalle, Kristallisationsvorgänge in unterkühlten Mischschmelzen organischer Stoffe. Abschließend wird über optische Kristallographie berichtet, unter Erwähnung des Kristallbaues und der Untersuchung im Polarisationsmikroskop. Jeder der Abschnitte hat eine gewisse Abrundung erfahren durch vorangestellte allgemeine Einführungen, sowie abschließende ausführliche Literaturangaben. — Die Mikroanalyse, hat durch dieses Handbuch eine wesentliche Bereicherung erfahren. Es dürfte in jedem mikroanalytischen Laboratorium zum unentbehrlichen Inventar werden, vielleicht auch darüber hinaus in jedem Labor, in welchem analytisch gearbeitet wird. R. Ritter

Verbindungen mit der Allyl-Gruppe und anderen organischen Stoffen haben A. Berka und J. Zýka[1] unter Anwendung der Additionsreaktion von N-Bromsuccinimid quantitativ bestimmt. *Bestimmung von Diallyl-(I), Allylisobutyl-(II) und Allylisopropylbarbitursäure(III).* Man löst etwa 100 mg des Stoffes in genau 100 ml warmem Wasser, versetzt 5 ml dieser Lösung (bei I) (10 ml bei II oder III) mit 5 ml (10 ml) konz. Salzsäure und titriert mit der 0,01 m N-Bromsuccinimidlösung unter potentiometrischer Kontrolle. Das Inflexionspotential liegt im ersten Falle bei 550 mV, in den zwei anderen Fällen bei 450 mV. 1 ml 0,01 m Titrationslösung

entspricht 1,04105 mg, 2,2425 mg und 2,10228 mg der obengenannten Stoffe. Die Fehler übersteigen nicht ± 0,5%. Ähnlich werden auch *Allylalkohol(IV)*, *Allylamin(V)*, *Crotonsäure(VI) und Tetrahydrobenzolsäureamid(VII)* bestimmt, wobei 1 ml 0,01 m N-Bromsuccinimidlösung 0,5808 mg IV, 0,5709 mg V, 0,8609 mg VI, bzw. 1,25166 mg VII entspricht. Einige von den Bestimmungen können auch visuell durch Zerstörung von Methylrot indiziert werden. — Die Autoren haben auch *Phenol* bromiert, wobei das Äquivalent 0,3137 mg Phenol beträgt. Die direkte Titration gelingt in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid als Katalysator.

[1] Československ. Farmac. **6**, 212—215 (1957) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Univ. Prag (ČSR). Z. Stejskal

Bestimmung von Hydrochloriden tert. Amine neben Hydrochloriden unacetylierbarer Amine. I. Gyenes[1] berichtet in einer vorläufigen Mitteilung über die gemeinsame Anwendung von Essigsäureanhydrid und Quecksilber(II)-acetat beim Titrieren in Eisessiglösungen. Bekanntlich können salzsaure Salze der aliphatischen und aromatischen Amine, heterocyclischen Basen usw. in Eisessig gelöst in Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat unmittelbar mit Perchlorsäure titriert werden. Anderseits können in gewissen Fällen in der Mischung acylierbarer und unacylierbarer Amine die freien Basen bestimmt werden. Durch Vereinigung dieser beiden Befunde besteht die Möglichkeit zur Bestimmung der Hydrochloride tertiärer Amine neben Hydrochloriden unacylierbarer Amine, ohne vorher die Basen freizusetzen, es genügt ein Acylierungsgemisch anzuwenden, welches Essigsäureanhydrid und in Essigsäure gelöstes Quecksilber(II)acetat enthält. Es werden 0,3—0,5 m Äquiv. der Verbindung mit tertiärer Amingruppe in 20—40 ml Acylierungsgemisch [0,3 g Quecksilber(II)-acetat und 40—80 vol% Essigsäureanhydrid in Essigsäure] gelöst und bei 20–25° C 60—180 min stehen gelassen. Dann wird mit 0,05 n Überchlorsäure in Eisessig titriert. Als Indicator dient Kristallviolett oder Kresolrot, je nach der relativen Basizität des gebildeten acylierten Produkts. Die Hydrochloride folgender Amine wurden mit gutem Erfolg titriert: *Äthylamin*, *Diäthylamin*, *Benzylamin*, *Piperidin*, *Tribenzylamin*, *1-Piperidino-methylcyclohexanon-(2)*, *1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureester*, *Dibenzylaminoäthylchlorid*, *Diäthylaminoäthylchlorid*.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 94 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Fabrik f. Drogeriewaren Köbánya, Budapest (Ungarn). J. Plank

Die massenspektrometrische Analyse aliphatischer Aldehyde beschreiben J. A. Gilpin und F. W. McLafferty[1]. Sie benutzen zwei 90°-Massenspektrometer oder auch ein Gerät des Consolidated Engineering, Typ 21—103. Die Einlaßtemperaturen für die niederen Aldehyde betragen 100° C, für n-Heptanal und Aldehyde mit mehr als 10 C-Atomen 200° C. Außer geradkettigen Aldehyden bis C_{14} werden 7 verzweigte Aldehyde untersucht. Die Patterns werden mitgeteilt. Es ist interessant, daß die Aldehyde durch den Elektronenstoß in den meisten Fällen an der zur Aldehydgruppe β-ständigen Bindung gespalten werden unter Wiederanlagerung eines H-Atoms an den sauerstoffhaltigen Rest. Verzweigte Aldehyde zeigen diesen Effekt in verstärkter Form. Die Verff. benutzten ^{18}O zur Aufklärung der bei der Spaltung auftretenden Reaktionen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 990—994 (1957). Dow Chem. Co, Midand, Mich. (USA). J. Rasch

Papierionophorese von Aldehyden und Ketonen. O. Theander[1] hat umfangreiche Versuche zur Papierionophorese von Aldehyden und Ketonen in hydrogensulfithaltigen Pufferlösungen ausgeführt, die Abhängigkeiten der Wanderweiten

vom p_H-Wert zwischen 4,7 und 9,4 und von der Konzentration des Hydrogensulfits untersucht, und schließlich für fast 50 verschiedene Verbindungen die auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Vanillin bezogenen Beweglichkeiten angegeben. Die Werte wurden auf Whatman-Papier Nr. 3 bei Raumtemperatur in der Anordnung von A. B. Foster[2] erhalten. Die Identifizierung erfolgte mit UV-Licht, Dinitrophenylhydrazin, Silbernitrat-Natriumäthylat oder Anisidinhydrochlorid. Endoosmotische Effekte wurden mit Methyl-β-glucosid ermittelt. Zur 3—5stündigen Elektrolyse werden 12 und 18,5 V/cm verwendet, die Substanzen werden in 1%iger Lösung aufgetragen. Die an Hydrogensulfit 0,1 m Pufferlösung für p_H 4,7 als günstigstem p_H-Wert enthält 9,5 g Natriumpyrosulfit (trocken), 8,8 g Natriumacetat-Trihydrat je Liter und ist mit Eisessig (etwa 2,3 ml) auf den p_H-Wert eingestellt. Die Wandergeschwindigkeiten wachsen mit dem Hydrogensulfitgehalt zwischen 0,01 und 0,2 m. In Einzelfällen kann jedoch die Trennwirkung durch Herabsetzen der Hydrogensulfitkonzentration auch verbessert werden, besonders wenn es sich um Bisulfit-Addukte hoher Dissoziationskonstante handelt. Reine Zucker werden besser bei 60° C getrennt. Auch bei dieser Temperatur wandern Fructose und Sorbose, Tagatose und Allulose aber nicht. Eine Reihe sehr spezifischer Eigentümlichkeiten einzelner Verbindungen wird diskutiert.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 717—723 (1957). Techn. Hochsch. u. Holzforsch.-Inst. Stockholm (Schweden). — [2] Chem. a. Ind. **1952**, 1050.

K. Cruse

Die maßanalytische Bestimmung organischer Säuren, einzeln und in Mischung nebeneinander, untersuchten J. S. Fritz und S. S. Yamamura [1]. Zum Titrieren wurde eine gegen Benzoesäure eingestellte, 0,1 n Lösung von Triäthyl-n-butylammoniumhydroxyd (siehe unten) verwendet. — *Arbeitsweise.* Die Substanz (0,4—0,8 Milliäquiv.) wird in 40 ml Aceton, dessen Blindwert bestimmt wird, gelöst. Der Endpunkt wird potentiometrisch mit Glas-Kalomelelektroden ermittelt, wobei die wäßrige KCl-Lösung durch eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in Methanol ersetzt wird. Titriert werden fünf verschiedene Gruppen von Säuren, nämlich Phenole, Carbonsäuren, Enole, Imide und Sulfonamide. Die Bestimmung zweier Säuren nebeneinander ist immer dann möglich, wenn die Potentialsprünge um mehr als etwa 100 mV auseinander liegen. Besonders gut gelingt sie bei vielen Enolen, Amiden und Sulfonamiden. Von den untersuchten Phenolen kann 2,4-Dinitrophenol neben allen anderen 18 untersuchten Phenolen bestimmt werden; o- und p-Nitrophenol und Salicylaldehyd können neben Phenol, alkylsubstituierten Phenolen, Methylsalicylat und o-Phenylphenol, 2,6-Dibromphenol kann außerdem auch noch neben Monohalogenphenolen bestimmt werden. — Weniger gut lassen sich die Carbonsäuren nebeneinander erfassen, da ihre Säurestärken sehr ähnlich sind, doch kann z. B. Dichloressigsäure in Gegenwart von Essigsäure titriert werden. — *Zur Darstellung der Triäthyl-n-butylammoniumhydroxydlösung* kocht man nach R. H. Cundiff und P. C. Markunas [2] äquivalente Mengen von Triäthylamin und n-Butyljodid am Rückflußkühler und führt das dabei entstehende Triäthyl-n-butylammoniumjodid in die freie Base über, indem man 30 g des lufttrockenen Präparats mit einer Aufschlämmung von 27 g pulverförmigem Silberoxyd in 90 ml absol. Methanol 90 min schüttelt, unter Stickstoff filtriert und mit wasserfreiem Benzol zum Liter verdünnt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1079—1084 (1957). State College, Ames, Iowa (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 792 (1956); vgl. diese Z. **155**, 281 (1957). G. Denk

Die papierchromatographische Trennung der höheren Fettsäuren und ihrer Glyceride wird von A. Holasek und J. Fries [1] beschrieben. Papier Schl. & Sch. 2043b wird mit Paraffinum liquidum (befreit von ungesättigten Verbindungen,

10%ig gelöst in Petroläther) imprägniert und luftgetrocknet[2]. Als bewegliche Phase kommen entweder 90 vol-% ige Essigsäure (gesättigt mit Paraffinum liquidum) oder Isopropanol-Methanol-Wassergemische 55 : 25 : 20 (zur Trennung der Diglyceride von Triglyceriden) oder 55 : 25 : 30 bzw. 55 : 25 : 40 (zur Trennung der Säuren von den Monoglyceriden) zur Anwendung. Für die Modellversuche sind nach bekannten Verfahren Mono- und Diglyceride hergestellt worden. Als Triglycerid dient frisches Olivenöl. Die Chromatographie erfolgt im Zylinder absteigend, die Laufzeit beträgt 14—18 Std (Wanderung etwa 30 cm). Die Triglyceride bleiben immer am Startpunkt, es folgen die Diglyceride, dann die freien Säuren und schließlich die Monoglyceride. Das entwickelte und getrocknete Chromatogramm wird 15—20 min einer kräftigen Ozonatmosphäre ausgesetzt und anschließend mit einer 0,1% igen Lösung von Pararosanilin in Isopropanol (mit geringem Eisessig- und Salzsäurezusatz) und nach 5—10 min mit einer 5% igen Lösung von Natriumhydrogensulfit in etwa 0,2n Salzsäure besprüht. Es tritt eine starke Rotfärbung des Papiers auf, die Flecke der ungesättigten Verbindungen erscheinen violett. Nach weiteren 5 min wird das Papier mit 0,4n Salzsäure besprüht. Dabei färbt sich das Papier violett, die Flecke werden dunkelblau. Die freien Säuren werden nach H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch[3] angefärbt (Kupferacetat/Kaliumcyanoferrat(II), Unterscheidung der Ester von den Säuren). α-Monoglyceride werden nach Behandlung mit Kaliumperjodat und anschließendem Besprühen mit KJ-Stärkelösung als weiße Flecken auf blauem Hintergrund dargestellt. Es wurden Gemische analysiert, die als freie Säuren Ölsäure, Erucasäure und Linolsäure neben den genannten Glyceriden enthielten. Nach der Spaltung von Fetten befinden sich im Fleck des Diglycerids Stearinsäure und höhere Säuren, wodurch ein 2. Chromatogramm notwendig wird [Anfärbung mit Kupferacetat und Kaliumcyanoferrat(II)]. Oxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäure werden im Fleck der Monoglyceride oder in deren Nähe gefunden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 469—473. Univ. Graz (Österr.). — [2] Fries, J., A. Holasek und H. Lieb: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1722; vgl. diese Z. **157**, 44 (1957). — [3] Fette u. Seifen **56**, 154, 234 (1954); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955).

Kathen

Die papierchromatographische Bestimmung von Hydroxystearinsäuren wird von K. Winsauer[1] beschrieben. Mit dieser Methode können gesättigte Fettsäuren neben ungesättigten nachgewiesen werden, wobei Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure in die entsprechenden Hydroxystearinsäuren übergeführt werden. Bei vorsichtiger Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung liefern die ungesättigten Fettsäuren die entsprechenden Dihydroxyfettsäuren. Hierzu werden 10—20 mg des unbekannten Fettsäuregemisches in 2 ml 0,5% iger Kalilauge gelöst, auf 0°C abgekühlt und 2 ml 1,5% ige Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zugegeben (Temp. auf 0°C halten). Nach 10 min erfolgt die Entfernung des Braunsteins durch Zugabe von schwefliger Säure bis zur Entfärbung, Neutralisation des Überschusses an Säuren (H_2SO_3 und H_2SO_4) durch $NaHCO_3$-$BaCO_3$ (1:1), bis keine CO_2-Entwicklung mehr erfolgt. Der durch Eindampfen erhaltene Rückstand (voluminös und weiß) wird im Mikro-Extraktor nach Gorbach 2 Std mit 5 ml absol. Äthanol extrahiert, wobei die hydroxylischen und gesättigten Fettsäuren in Lösung gehen. Anschließend erfolgt die Papierchromatographie des Gemisches (Papier Schl. & Sch. 2043 b, absteigende Methode). Als Entwicklungsgemisch dient das Gemisch: Butanol—absol. Äthanol —Wasser—konz. Ammoniak (75 : 15 : 8 : 2). Das Papier wird dann bei 80°C gut getrocknet, mit einer Lösung von 0,01m Kaliumperjodat besprüht und 10 min an der Luft bei Zimmertemp. belassen. Danach wird eine Lösung aus 35% iger gesättigter Natriumtetraboratlösung, in der 0,8% KJ, 0,9%

Borsäure und 3% lösliche Stärke enthalten sind, aufgesprüht. Nach weiteren 10 min erscheinen weiße Flecke auf blauem Hintergrund. 20 μg der Hydroxysäure lassen sich am Papier nachweisen. Folgende R_f-Werte wurden gefunden: Dihydroxystearinsäure 0,65, Tetrahydroxystearinsäure 0,52, Hexahydroxystearinsäure 0,24. Monohydroxy- und Trihydroxystearinsäure (aus Ricinolsäure dargestellt) lassen sich nicht von den zuerst untersuchten Säuren einwandfrei abtrennen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 480—484. Univ. Graz (Österr.). KATHEN

Einen spezifischen Nachweis von Ameisensäureestern gründen O. A. GUAGNINI und E. E. VONESCH[1] auf die Hydroxylaminolyse zu Formhydroxamsäure in wäßrig-alkoholisch-ammoniakalischem Medium bei 18—20° C. Die Erfassungsgrenze ist 5 μg Formylradikal, die Grenzkonzentration liegt bei 1 : 1 000 000. Es werden Gemische mit zahlreichen anderen Säuren, Estern, Amiden, Nitrilen, Anhydriden, Chloriden und Chloriden von Sulfonsäuren untersucht, die alle nicht stören. Nur Imide stören den Nachweis. — *Ausführung. Hydroxylaminlösung.* Man löst 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 85 ml 70%igem Äthanol, versetzt mit 8—10 Tropfen 0,5%iger äthanolischer Phenolphthaleinlösung und gibt 40%ige NaOH-Lösung bis zur Rotfärbung zu, entfärbt mit verd. Salzsäure und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. — *Fe-perchloratlösung.* Man löst 0,8 g Fe in 10 ml 70%iger Perchlorsäure, 10 ml dest. Wasser und füllt mit Äthanol auf 100 ml auf. Zum Gebrauch versetzt man 5 ml dieser Lösung mit 10 ml 70%iger Perchlorsäure und füllt mit 95%igem Äthanol auf 100 ml auf. — *Nachweis.* Man versetzt 0,5—2 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,4 ml Hydroxylaminlösung und einigen Tropfen 0,5 m Ammoniaklösung bis zum Farbumschlag von Phenolphthalein. Nach 10 min gibt man 2,5—3 ml Eisenperchloratreagenslösung hinzu und mischt. In Gegenwart von Ameisensäureestern tritt eine rotviolette Färbung auf.

[1] An. Asoc. quím. argent. **44**, 195—202 (1956). Univ. Nacion. La Plata (Argent.)
IRMGARD PFITZER

Fettsäureamide. In einem ausführlichen Überblick beschäftigen sich H. P. KAUFMANN und K.-J. SKIBA[1] mit den bekanntgewordenen qualitativen und quantitativen Bestimmungsmethoden für Fettsäureamide. Die Verff. berichten weiterhin über eigene Versuche, bei denen die Fettsäureamide (gelöst in Eisessig) mit Quecksilber(II)-acetat als Quecksilbersalze abgeschieden werden. Letztere können aus heißem Eisessig, Benzol, Toluol oder Xylol umgelöst werden und weisen charakteristische Schmelzpunkte auf (Schmelzpunktstabellen im Original). Die Ausbeuten liegen bei den versch. Fettsäureamiden zwischen 60 und 82%. Zur weiteren Charakterisierung kann auch der N-Gehalt nach KJELDAHL herangezogen werden.

[1] Fette u. Seifen **59**, 498—502 (1957). Inst. f. Fettforsch., Münster/Westfalen.
G. KAINZ

Eine allgemeine Methode zur Bestimmung des Oxetanringes (Trimethylenoxyd) beschreibt R. T. KEEN[1]. Hierbei wird die Probe mit einem Überschuß an Pyridiniumchlorid in wasserfreiem Pyridin erhitzt. Aus dem Oxetan entsteht ein 1,3-Chlorhydrin, und der Überschuß an Pyridiniumchlorid wird mit Alkali zurücktitriert. — *Ausführung.* Eine Probe, die 1 –2 Milliäquivalente Oxetan enthält und 25 ml 0,20 n Pyridiniumchlorid in wasserfreiem Pyridin (< 0,01% Wasser) werden 3 Std unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, mit 50 ml Wasser verdünnt und mit 0,15 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Eine Blindprobe wird ebenfalls

durchgeführt. Bei Serienbestimmungen (Dauer 1 Std) wird das Erhitzen in verschlossenen Rohren unter Stickstoff im Aluminiumblock vorgenommen. Die Abweichung vom theoretischen Wert für eine Bestimmung beträgt 0,55%. Oxirane sowie Phenole und Alkohole in größeren Mengen stören die Bestimmung.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1041—1044 (1957). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA). EVA NEUHAUS

Kinetische Analyse von Gemischen von D, L- und meso-Dibrombernsteinsäure. D,L-Dibrombernsteinsäure läßt sich neben ihrer Mesoform nach L. C. KING und M. FEFER[1] durch kinetische Analyse bestimmen, da das D,L-Stereoisomere in saurer Lösung etwa 8mal so schnell Bromwasserstoff abspaltet wie die Mesoform. Nach einer gewissen Reaktionszeit ist daher die D,L-Dibrombernsteinsäure weitgehend verseift, so daß dann der Reaktionsverlauf, der dem Gesetz 1. Ordnung gehorcht, fast ausschließlich durch die langsam reagierende Mesoform bestimmt wird. Bei graphischer Darstellung von log $(a-x)$ gegen die Zeit (min) ist daher der letzte Teil der Kurve eine Gerade, deren Extrapolation auf die Zeit Null die Anfangskonzentration an Mesoform angibt. Der Gehalt an D,L-Form wird aus der Differenz berechnet. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 5%. — *Arbeitsweise.* Etwa 4 g eines Gemisches von D,L- und meso-Dibrombernsteinsäure werden in einem 100 ml-Meßkolben in etwa 0,2 n Bromwasserstoffsäure gelöst. Die Normalität der HBr-Lösung wird vorher mit 0,1 n Natronlauge, die gegen saures Kaliumphthalat gestellt ist, mit Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Sodann bringt man den Meßkolben in ein Temperaturbad von 70°C ($\pm$ 0,1°C), entnimmt in Abständen von etwa 40—60 min 10 ml und titriert den Zuwachs an HBr, der äquivalent ist mit der Abnahme des Startmaterials (x). Weiter berechnet man den Laugeverbrauch der Einwaage ($= a$). Zur Auswertung trägt man log $(a-x)$ gegen die Zeit, bei der die Titration erfolgte, auf und extrapoliert den unteren Teil der Kurve, der eine Gerade darstellt, auf die Zeit Null. Der auf der Ordinate erhaltene Wert ist der Log. des Laugeverbrauchs für die zu Beginn vorhandene meso-Dibrombernsteinsäure.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1056—1058 (1957). Technol. Inst. Univ. Evanston, Ill. G. KAINZ

Zur Identifizierung schwacher organischer Säuren (Phenole) benutzt A. I. BIGGS[1] die Abhängigkeit der UV-Lichtabsorption der Phenole von dem p_H-Wert der Lösungen. Der Dissoziationsgrad α läßt sich aus der Beziehung $\alpha = (D-D_1)/(D_2-D_1)$, worin D die Lichtabsorption in einer gepufferten Lösung, D_1 in saurer Lösung und D_2 in alkalischer Lösung bedeuten, berechnen. Der Dissoziationsgrad bzw. die Dissoziationskonstante K ist für jede Säure spezifisch. Voraussetzung für Reinheitsbestimmungen ist allerdings die genaue Konstanthaltung des p_H-Wertes und der Ionenstärke der Lösung; ferner darf die Lichtabsorption der Verunreinigungen nicht vom p_H-Wert abhängig sein. In einer Tabelle sind die aus der Lichtabsorption berechneten Werte von α für reine Substanzen und technische Produkte von *Phenol, o-, m- und p-Kresol, o-, m- und p-Methoxyphenol* und von *o-, m- und p-Nitrophenol* zusammengestellt. Man erkennt, daß z. B. die 3 isomeren Methoxyphenole von einander unterschieden werden können, o-Kresol kann von Phenol und m-Kresol, aber nicht von p-Kresol unterschieden werden.

[1] Analyst **82**, 274—275 (1957). Univ. of Malaya. H. SPECKER

Die Trennung und Identifizierung der isomeren Mononitro-o-toluidine erfolgt nach A. WAKSMUNDZKI, J. OŠCIK und Z. FRELEK[1] papierchromatographisch auf Whatman-Papier Nr. 3, auf das die Substanzen, 5—10 μg als 0,5%ige Benzollösung, aufgetragen werden. Als Laufmittel dient mit Wasser gesättigtes n-Hexan.

Das Chromatogramm wird aufsteigend entwickelt. Eine gute Trennung gelingt nur mit feuchtem Papier (Optimum bei einem Feuchtigkeitskoeffizient von 1,48—1,51 = Gewicht des feuchten/Gewicht des trockenen Papiers), wobei folgende reproduzierbare R_f-Werte erhalten werden: 3-Nitro-, 0,90; 6-Nitro-, 0,59; 4-Nitro-, 0,46 und 5-Nitro-o-toluidin 0,16. Das Chromatogramm ist in einer Länge von 18 cm in 90 min entwickelt und die intensive Gelbfärbung der Flecken läßt sich gut beobachten.

[1] Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA, **9**, 83—89 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Chem. Phys. O. Pollak v. Emhofen

Über eine neue Bestimmungsmethode für Diphenylthioharnstoff berichtet F. Hernández-Gutiérrez[1]. Durch Reaktion mit alkalischer K_2HgJ_4-Lösung entsteht ein gelber Komplex der Formel $C_{26}H_{20}Hg_3J_2N_4S_2$, der colorimetrisch bestimmt wird. Die feste Verbindung ist gelborange. In der Hitze zersetzt sie sich unter Dunkelfärbung bei 300° C. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Butanol und kaltem Benzol. Das *Reagens* wird hergestellt, indem man 45,5 g Quecksilberjodid mit einer Lösung von 33,2 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser mischt, mit 25 ml n NaOH-Lösung versetzt und auf 1 Liter verdünnt. Zur *quantitativen Bestimmung* mischt man 80 ml der 50%ig alkoholischen Lösung der Substanz mit 4,5 ml Reagens und mißt die Extinktion nach 10 min. Für 15—150 μg/ml gilt das Beersche Gesetz.

[1] An. Real. Soc. espań. Física Quím., Ser. B **53**, 211—216 (1957). Facult. Farmacia, Barcelona (Spanien). Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung von Anthrachinon schlagen M. Matrka und Z. Ságner[1] ein neues potentiometrisches Titrationsverfahren vor, das auf der quantitativen Reduktion des Antrachinons mit *Vanadium(II)-sulfatlösung* als Maßflüssigkeit beruht. Zur Herstellung der 0,1 n VSO_4-Lösung löst man 12 g NH_4VO_3 in 1000 ml 1 n Schwefelsäure und setzt unter Rühren in kleinen Portionen Zn-Pulver (etwa 8 g) zu, bis sich die entstandene violette Farbe nicht mehr ändert. Man filtriert unter Stickstoffdruck durch eine Glasfritte und verwendet zur Titration eine verschlossene Bürette mit einer Vorratsflasche, in der sich die Maßlösung unter H_2 befindet. Der Faktor wird durch potentiometrische Titration mit 0,1 n Eisen(III)-alaunlösung gestellt. — *Bestimmung.* Man löst etwa 0,0005 Mole Anthrachinon (entsprechend 10 ml 0,1 n VSO_4-Lösung) bei 50° C in 70 ml Eisessig, verdünnt mit 10 ml Wasser und titriert nach dem Erwärmen auf 50° C potentiometrisch unter Durchleiten von Stickstoff mit der VSO_4-Lösung. 1 ml 0,1 n VSO_4-Lösung entspricht 0,01041 g Anthrachinon. Die gut reproduzierbaren Resultate sind auf $\pm$ 0,3% genau. Am Knickpunkt beträgt der Potentialunterschied 70 mV auf 0,05 ml 0,1 n VSO_4-Lösung. Die im technischen Anthrachinon vorhandenen Verunreinigungen beeinträchtigen die Bestimmung im allgemeinen nicht merklich.

[1] Chem. Listy **51**, 68—71 (1957) [Tschechsich]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). O. Pollak v. Emhofen

Über die papierchromatographische Trennung einiger Anthrachinon- und Anthron-Derivate berichten L. Stárka und A. Vystrčil[1]. — *Ausführung*: Auf einem Papier Schl. & Sch. 2043 b (15 × 48 cm) werden 5 cm vom oberen Rand und 3 cm voneinander die Lösungen der Anthrachinonderivate (1—10 μg) in einem Äthanol-Benzolgemisch (1:1) aufgetragen; danach wird das Papier mit 10%iger Formamidlösung in Äthanol imprägniert; die aufgetragenen Flecken werden mit dieser Lösung besprüht. Vor dem Einbringen in die Kammer wird das Papier leicht getrocknet, und nach 6stündiger Sättigung in der Kammeratmosphäre wird das

Chromatogramm absteigend bei 11—14° C entwickelt (bei Anthronen in einer SO_2-Atmosphäre, die direkt in der Kammer erzeugt wird). Die Flecken sind im UV-Licht und größtenteils im gewöhnlichen Licht sichtbar. Als Laufmittel wird Petroläther (Siedepunkt 45—55° C) mit 6% Chloroform verwendet. Es werden folgende R_f-Werte gefunden: Anthrachinon (0,90); Hydroxyanthrachinon: 1-(0,89); 2-(0,27); Dihydroxy-: 1,2-(0,32), 1,4-(0,90); 1,8-(0,88); Trihydroxy-: 1,2,3-(0,02); 1,2,4-(0,27); 1,2,7-(0,03); 1-Hydroxy-2-methyl-(0,92); 1,6,8-Trihydroxy-3-methyl-(0,51); 1,8-Dihydroxy-3-methyl-(0,85); Methoxy-: 1-(0,58); 2-(0,80); 1-Hydroxy-2-methoxy-(0,70); Dimethoxy-: 1,2-(0,58); 1,8-(0,39); Acetoxy-: 1-(0,65); 2-(0,79); Diacetoxy-: 1,2-(0,70); 1,4-(0,55); 1,8-(0,76); 1-Hydroxy-4-aminon-(0,51); 1,5-Dihydroxy-4,8-diaminon- (0,10); 1-Hydroxy-4-nitro- (0,05); 1,2-Dihydroxy-4-nitro-, (0,09); 1-Nitro- (0,07); Amino-: 1- (0,59); 2- (0,18); Diamino-: 1,4- (0,10); 2,6- (0,00); 2,7- (0,005); 1-Amino-2-methyl- (0,68); 1-Amino-2,4-dibrom- (0,85); 1-Benzoylamino-2-chlor- (0,61); 1-Amino-2-methyl-4-brom- (0,62); 1-Amino-2-methyl-4-chlor- (0,61); 1-Acetylamino-2-methyl-4-brom- (0,45). — Anthron (0,82); Hydroxy-:1- (0,86); 3- (0,16); 4- (0,18); 1-Hydroxy-2-methoxy- (0,62); Dihydroxy-: 1,4- (0,78); 1,8- (0,88); 3,4- (0,08); 4,5- (0,02); Bianthronyl (0,87).

[1] Chem. Listy **51**, 378—380 (1957) [Tschechisch)]. Univ. Prag (ČSR).

O. Pollak v. Emhofen

Zur Bestimmung von einzelnen Bestandteilen der sogenannten Picolinfraktion hat B. Melichar[1] die azeotrope Destillation angewendet. Die einzelnen Stoffe bilden azeotrope Gemische mit Wasser und die gefundenen Werte der Siedepunktserniedrigung Δt des Wassers sind für die Komponenten charakteristisch. Die Δt-Werte sind: α-Picolin 4,70°, β-Picolin 2,96°, γ-Picolin 2,56° und 2,6-Lutidin 3,88° C. Aus dem Kurvenverlauf der azeotropen Destillation kann der Verunreinigungsgrad abgeschätzt werden. Unter Berücksichtigung des Volumens des Destillates und der erwähnten Werte kann auch der quantitative Gehalt berechnet werden. Man verbraucht für eine Analyse nur 0,5—1 ml Probe.

[1] Československ. Farmac. **6**, 209—212 (1957) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.). Univ. Brünn (ČSR). Z. Stejskal

Zum Nachweis von Piperazin und α-Dimethylpiperazin beschreibt B. Berisso[1] eine neue mikroanalytische Fällungsreaktion mit Kaliumjodbismutat. Die Substanzen sind in beliebigen Mischungsverhältnissen nebeneinander nachweisbar. Auch andere bekannte Mikroreaktionen werden geprüft. — *Ausführung. Kaliumjodbismutat-Reagens.* 5 g Wismutcarbonat und 40 ml dest. Wasser werden unter Schütteln mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt. Ungelöste Salzteile werden durch Zutropfen weiterer Salzsäure in Lösung gebracht. Zu der Lösung fügt man langsam unter Rühren eine Lösung von 40 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser, filtriert und bewahrt unter Lichtausschluß auf. — *Nachweis.* Zu einem Tropfen einer 1‰igen Lösung von Piperazin gibt man 1 Tropfen konz. Salzsäure und einen Tropfen Reagenslösung. Man verreibt mit einem Glasstab, bis eine gelbliche Fällung eintritt. Unter dem Mikroskop beobachtet man die Bildung scharlachroter Kristalle von prismatischer oder rektangulärer Form, die bei größerer Anhäufung Sternchen bilden. Bei Verdünnungen von 1:5000 gibt man noch etwas Salzsäure und Dragendorffs Reagens hinzu, verreibt und beobachtet wieder. Dimethylpiperazin zeigt bei gleicher Behandlung unter dem Mikroskop gelbe Kristalle, die die Form von Malvenblättern haben. Sie sind noch bei einer Verdünnung von 1:50000 nachweisbar. Mikrophotographien der Kristallreaktionen sind im Original enthalten.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 296—305. Universidad del Litoral (Spanien).

Irmgard Pfitzer

Die Bedingungen für eine UV-spektrophotometrische Bestimmung des Phenoxthins haben F. Capitán-García und R. Parellada-Bellod[1] untersucht. Das Phenoxthin kann nach E. Ferrario[2] hergestellt werden. Die UV-Absorptionskurve hat zwei Maxima, eines bei 237 mμ und eines bei 294 mμ, wobei das erstere sehr scharf ausgeprägt ist. Für Bestimmungen eignet sich das Maximum bei 294 mμ, da das Beersche Gesetz für Konzentrationen von 0 –100 ppm erfüllt wird. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt 3,620. Die mittlere Abweichung liegt bei 0,0013%. Bis zu 3 Std tritt praktisch keine Veränderung der Extinktion ein, und nach längerer Zeit (24 Std) ist bei höheren Konzentrationen die Änderung nicht groß (2—1%). Die Alkoholkonzentration beeinflußt die Extinktion, es ist daher auf stets gleiche Konzentration zu achten. Die Löslichkeit des Phenoxthins in Wasser ist sehr gering, sie beträgt etwa $9 \cdot 10^{-4}$ g/l.

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **53**, 205—210 (1957). Facult. Ciencias, Granada (Spanien). — [2] Bull. Soc. chim. France **9**, 536 (1911).

Irmgard Pfitzer

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. M. Zimmermann, *Photometrische Metall- und Wasseranalysen, Ergänzung 1957.* 70 Blatt, DIN A5, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. Stuttgart, 1957. Preis 18,50 DM.

Die Ergänzung 1957 zu dem bekannten Ringbuch von M. Zimmermann[1] bringt neben 10 Austauschvorschriften eine ganze Reihe neuerer Arbeitsvorschriften für die photometrische Metall- und Wasseranalyse. Darüberhinaus werden photometrische Methoden zur Silicatanalyse und eine Auswahl von Schnellmethoden zur Metallanalyse beschrieben. Die Vorschriften sind schematisch aufgebaut und so ausführlich, daß danach gearbeitet werden kann. Die Benutzer des Ringbuches werden die Ergänzung 1957 dankbar begrüßen.

[1] Vgl. diese **Z. 143**, 230 (1954).

W. Schneider

Atmosphärische Luft. N. A. Renzetti[1] beschreibt ein *automatisches Spektrometer mit großer Schichtlänge für die Bestimmung von Ozon in der Atmosphäre.* Das Instrument dient zur kontinuierlichen Untersuchung der bodennahen Atmosphäre im Talbecken von Los Angeles (Los Angeles smog)[2]. Chemische Bestimmungen hatten tageweise Gehalte von 1 ppm gegenüber 0,03 ppm im Normalfalle ergeben. Die spektrometrische Bestimmung wird an der starken UV-Absorption des Ozons (200—300 mμ) bei einer Schichtlänge von etwa 100 m vorgenommen. Als Lichtquelle dient eine mit stabilisierter Wechselspannung betriebene Hg-Hochdrucklampe im Brennpunkt eines Hohlspiegels, als Empfänger ein Sekundärelektronenvervielfacher hinter einem Quarz-Spektrometer in Wadsworth-Montierung (1:4), bei dem der Eintrittsspalt durch ein Corning-Glasfilter (9863) ersetzt ist. Die Intensität der Hg-Linien 265, 280 und 313 mμ wird nach geeigneter Verstärkung in Abständen von 15 min je zweimal registriert. — Die üblicherweise erforderliche Messung der ungeschwächten Intensität I_0 wird durch Messungen bei Nacht ersetzt, wenn der Ozongehalt auf seinen Normalgehalt von 0,02 ppm gefallen ist. Die störende Extinktion und Rayleigh-Streuung von anderen Gasen, Staub usw. wird dadurch berücksichtigt, daß jeweils das Intensitätsverhältnis zweier Quecksilberlinien gemessen wird. Die Differenzen der Extinktionskoeffizienten störender

Substanzen an der Stelle der gemessenen Linien sind nur wenig abhängig von der Konzentration[3]. Dadurch heben sie einander bei der Berechnung der gemessenen Extinktionsdifferenzen weitgehend auf, der maximale zu erwartende Fehler ist äquivalent 0,01 ppm Ozon, der durch den SO_2-Gehalt verursachte Fehler etwa 0,02 ppm. Die Messungen zeigen starke Schwankungen des Ozongehaltes von Tag zu Tag mit einem ausgeprägten Maximum in der Mittagszeit (bis 0,35 ppm). Gegenüber chemisch gewonnenen Analysenergebnissen zeigt die spektrometrische Bestimmung erhebliche systematische Abweichungen, deren mögliche Ursache diskutiert wird (8 Abb.).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 869—874 (1957). Air Pollution Foundation, Los Angeles, Calif. (USA). — [2] Baum, W. A., und L. Dunkelman: J. opt. Soc. America **45**, 166 (1955). — [3] Siehe auch F. E. Littman und C. W. Marynowski: Analyt. Chemistry **28**, 819 (1956); vgl. diese Z. **155**, 44 (1957). G. Bergmann

Für die colorimetrische Mikrobestimmung von Chlorpikrin in der Luft geben R. M. Fournier und M. Person[1] zwei Verfahren an, die dem früher[2] beschriebenen Verfahren zur Chlorpikrinbestimmung in Wasser entsprechen. Bei dem einen ist Phloroglucin im Farbreagens durch das empfindlicher anzeigende Dimedon (5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion) ersetzt. Die Luft wird durch Methylcellosolve geleitet und diese Lösung mit dem Pyridin-Dimedon-Kaliumcyanidreagens geprüft. Die Farbintensität wird bei 490 mμ gemessen. Die Analyse kann in 7 min ausgeführt werden; 0,4 μg/ml Lösung werden noch erfaßt. — Einfacher, aber weniger allgemein anwendbar ist die zweite Methode, bei der die Luft direkt durch das früher[2] beschriebene Reagensgemisch, bestehend aus Pyridin, Phloroglucin und KCN geleitet wird. Die Intensität der entstehenden Färbung wird bei 535 mμ gemessen. Bei einem Gehalt von 2—8 mg in 1 m³ Luft kann die gesamte Analyse in 3 min durchgeführt werden. Die Empfindlichkeit beträgt 2 μg/ml Lösung. — *Ausführung.* Man leitet die zu untersuchende Luft langsam (2 l in 15 min) durch 5 ml Methylcellosolve, ($CH_3OCH_2 \cdot CH_2OH$), gibt 2 ml Reagenslösung (s. unten) hinzu, schüttelt, stellt die Lösung genau 5 min in ein siedendes Wasserbad und mißt nach dem Abkühlen bei 490 mμ. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Zur *Darstellung der Reagenslösung* schüttelt man ein Gemisch aus 30 ml Pyridin, 70 ml Methanol und 0,4 g KCN $^1/_2$ Std unter Eiskühlung, filtriert und gibt dann 0,8 g Dimedon hinzu. Die Lösung muß täglich frisch bereitet werden. — Bei dem *zweiten Verfahren* leitet man 6 l Luft in 2 min durch ein Gemisch aus 4 ml Reagenslösung[2] und 1 ml Methylcellosolve und ermittelt anschließend sofort die Extinktion bei 535 mμ.

[1] Chim. analytique **39**, 263—266 (1957). — [2] Fournier, R. M., und M. Person: Chim. analytique **39**, 155 (1957); vgl. diese Z. **160**, 150 (1958). G. Denk

Wasser. *Die reduzierenden Bestandteile des Wassers werden* nach H. Lecoq[1] besser durch Titration mit Cer(IV)-sulfat- als mit Permanganatlösung bestimmt. Mit $KMnO_4$ werden sehr häufig in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und p_H-Wert schwankende Werte erhalten; selbst die Form des Titrationsgefäßes kann von Einfluß sein. Dagegen sind die Lösungen von $Ce(SO_4)_2$ sehr stabil, die Reduktion verläuft eindeutig von Ce^{IV} nach Ce^{III} und der Umschlag kann auch noch mit sehr verdünnten Lösungen (0,0002 n) mit Ferroin als Indicator gut erkannt werden. Wird nach Zugabe der Cer(IV)-sulfatlösung mindestens 20 min gekocht, so bleiben die Werte konstant. — *Ausführung.* 100 ml des zu untersuchenden Wassers säuert man mit 3 ml konz. Schwefelsäure an, gibt 25 ml 0,125 oder 0,0125 n Cer(IV)-sulfatlösung in 3%iger Schwefelsäure hinzu und kocht 20 min am Rückflußkühler. Dann kühlt man ab und titriert mit einer gleich konzentrierten Lösung

von Mohrschem Salz, ebenfalls in 3% iger Schwefelsäure, gegen Ferroin bis zum Umschlag von Blau nach Rot zurück. — 1 ml der Cersulfatlösung entspricht 1 bzw. 0,1 mg Sauerstoff.

[1] Chim. analytique **39**, 232—234 (1957). Univ. Lüttich. G. Denk

Mit der Bestimmung des Deuteriumoxydgehaltes von Wasser mittels Gefrierpunktsmessung befassen sich K. Czike und C. P. Fodorné[1] und stellen fest, daß zwischen Gefrierpunkt und Deuteriumoxydgehalt von Wasser eine lineare Funktion besteht. Die Gefrierpunkte von 0—3,80° C liegen auf einer Geraden. Die Ergebnisse sind vom Maß der Unterkühlung unabhängig und die feste Lösung der beiden Komponenten verhält sich wie eine einheitliche Substanz. Die absolute Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}13\%$ D_2O. Das Verfahren ist rascher, bequemer und genauer als die Dichtebestimmung. Selbstredend ist die Vorbereitung der Proben sehr wichtig, gelöste Stoffe müssen durch vorsichtiges Destillieren vollständig entfernt werden.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 95—96 (1957) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentralforsch. Inst. Physik, Budapest (Ungarn). J. Plank

Die radiochemische Bestimmung von Gold in Seewasser führt R. W. Hummel[1] nach einer von E. D. Goldberg und H. Brown[2] angegebenen Methode aus. Kleine Mengen Seewasser (4—6 ml) werden in einem Atommeiler mit langsamen Neutronen bestrahlt (dabei entsteht ^{198}Au), und die erhaltene Radioaktivität wird mit der einer Standard-Goldlösung verglichen. Der Goldgehalt des Seewassers ist in Küstennähe am höchsten und schwankt zwischen $\sim 400\,\mu g/m^3$ an der englischen Küste (Portland) und $15\,\mu g/m^3$ in der Bucht von Biscaya.

[1] Analyst **82**, 483—488 (1957). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (Engl.). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 308 (1950). K. Machner

Im Rahmen seiner Berichte über die *Untersuchungsmethoden für gewerbliche Abwässer*[1] gibt das *„Joint A.B.C.M.-S.A.C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents*[2]" eingehende Vorschriften zur *Bestimmung von Aluminium und Zink*. — Aluminium wird nach Zerstörung der organischen Substanz bei p_H 4,4 colorimetrisch mit Ammoniumaurintricarboxylat (Aluminon) ermittelt. Bis zu 10 μg Cu, 100 μg Fe^{III} und Mn und mehr als 1000 μg P_2O_5 stören dabei nicht. — Zinkmengen über 5 mg/l werden zusammen mit anderen Metallen bei p_H 4,5 mit einer Lösung von Dithizon in Chloroform extrahiert. Aus dieser Lösung werden Zn, Bi und Cd mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen des Extraktes wird Zink mit KJ und $K_3[Fe(CN)_6]$ umgesetzt; das frei gewordene Jod wird mit Thiosulfat titriert. Die Methode ist für Zink spezifisch. — Kleinere Mengen als 5 mg Zn/l extrahiert man bei p_H 4,7 mit Dithizon, nachdem das Kupfer abgetrennt ist, entfernt den Überschuß an Dithizon mit Natriumsulfid und bestimmt den Zinkdithizonkomplex colorimetrisch. — *Ausführung. Aluminium.* Zu höchstens 25 ml der sauren Probelösung mit $< 20\,\mu g$ Al gibt man in einem 50 ml-Meßkolben 1 ml Indicatorlösung (0,5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 100 ml; 1 ml davon auf 1 l verdünnt), 2 ml Thioglykolsäure (2 ml 90% ige Säure auf 100 ml verdünnt), so viel dest. Ammoniak, daß die Lösung eben violett wird, ferner 2 ml 5 n Salzsäure, 3 ml Stärkelösung (1 g/100 ml) und 5 ml Ammoniumacetatlösung (210 g CH_3COOH + 49,5 g NH_3 im Liter) und verdünnt auf etwa 45 ml. Nach Zugabe von 3 ml 0,2% iger Aluminonlösung füllt man zur Marke auf, stellt den Kolben genau 4 min in kochendes Wasser, läßt 1 Std abkühlen, stellt ihn 30 min in Wasser von $20 \pm 0{,}5°$ C und mißt die Extinktion bei 520 mμ gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit. Mit Lösungen bekannten Gehalts wird eine Eichkurve aufgestellt; mit den Reagentien ist ein Blindwert zu ermitteln. — Der Gehalt an Al läßt sich annähernd auch visuell

durch Vergleich mit Standardlösungen, z. B. in Nessler-Zylindern ermitteln. — *Zink.* Zu höchstens 40 ml der sauren Lösung mit > 5 mg Zn/l gibt man 10 ml Ammoniumacetatlösung (386 g/l) und extrahiert mit 5 ml Dithizonlösung (0,15 g in 100 ml Chloroform; von Cu befreit), wäscht erst mit einer Mischung aus 6 ml Ammoniumacetatlösung, 3 ml Salzsäure (1 + 1) und 10 ml Wasser und anschließend mit 20 ml Wasser und extrahiert jedes der Waschwässer noch einmal mit 5 ml Dithizonlösung und ggf. noch ein zweites Mal. Die vereinigten Chloroformextrakte schüttelt man zweimal mit 10 ml Salzsäure (1 + 10) aus, dampft die salzsauren Lösungen zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 5 Tr. 60%iger Überchlorsäure und 5 Tr. Perhydrol auf, bringt wieder zur Trockne und wiederholt so oft, bis ein rein weißer Rückstand bleibt. Diesen Rückstand versetzt man mit 0,1 ml Eisessig, etwa 0,01 g NH_4HF_2 und 2 Tr. 1%iger Stärkelösung. Eine auftretende Blaufärbung nimmt man mit Thiosulfatlösung weg. Dann fügt man 0,5 ml 1%ige $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung hinzu und titriert mit 0,002 n Thiosulfatlösung (1 ml Thiosulfatlösung entspricht 0,196 mg Zn). — Für Mengen < 5 mg Zn/l bringt man 10 ml der Probelösung auf die H^+-Ionenkonzentration 0,1 n und schüttelt 2 min mit 5 ml Dithizonlösung (s. unten). Ist die CCl_4-Schicht rot, so muß noch mehr Dithizon zugegeben werden, bis die Lösung grün ist. Die Trennung wird zweimal wiederholt. Zur wäßrigen Phase gibt man halb soviel wie ihr Volumen beträgt Acetatpuffer (136 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 58 ml Eisessig in 500 ml, so oft mit Dithizonlösung extrahiert, bis die organische Schicht farblos ist) und nach dem Mischen 1 ml 25%ige Thiosulfatlösung, schüttelt mit 4 ml Dithizonlösung, wäscht den wäßrigen Anteil mit 1 ml CCl_4 und wiederholt das Ausschütteln und Waschen. Die vereinigten Dithizonextrakte schüttelt man mit 10 ml frisch bereiteter 0,04%iger Natriumsulfidlösung, wäscht den wäßrigen Anteil mit 1 ml CCl_4 und wiederholt die Sulfidbehandlung, bis die wäßrige Lösung nicht mehr gelb ist. Die Trennungen der einzelnen Phasen werden zweckmäßig durch Filtration über Baumwollpfropfen vorgenommen. Die CCl_4-Schicht trocknet man mit 1 g Na_2SO_4, filtriert, wäscht mit CCl_4 und verdünnt mit CCl_4 im Meßkolben auf 25 ml. Die Extinktion mißt man in einer 1 cm-Zelle bei 532 mμ gegen CCl_4. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Zur Darstellung des stets frisch zu bereitenden *Dithizonreagenses* löst man 0,05 g Dithizon in 100 ml CCl_4, extrahiert 10 ml davon zweimal mit je 50 ml Ammoniak (50 ml H_2O + 2 ml 10 n Ammoniak), filtriert, wenn nötig, säuert die ammoniakalische Lösung mit 1%iger Salzsäure an, schüttelt das ausgefallene Dithizon mit CCl_4 aus, wäscht die CCl_4-Schicht zweimal mit je 10 ml Wasser und filtriert.

[1] Vgl. diese Z. **155**, 50 (1957); **157**, 292 (1957); **158**, 51 (1957); **159**, 362/363 (1957/58). — [2] Analyst **82**, 443—448 (1957). G. Denk

Über die Bestimmung von Mangan in Wässern unmittelbar an der Stelle der Probenahme berichten G. Gad und W. Hoppe[1]. Die Bestimmung an Ort und Stelle hat den Vorteil, daß keine Fehler durch das Absetzen von Braunstein an den Gefäßwänden entstehen können. Diese Ausscheidungen sind bei niedrigen Mangangehalten leicht zu übersehen. Zur Bestimmung kommen die colorimetrischen Methoden unter Verwendung der Oxydation zu Permangansäure in Betracht. Von den untersuchten Oxydationsmitteln sind Persulfat-Silbernitrat am besten geeignet. Die zur Reaktion notwendige höhere Temperatur erzeugt man, indem man mit starker Schwefelsäure versetzt und diese mit NaOH-Plätzchen zum größten Teil wieder neutralisiert. Die dabei erreichte Temperatur von 50°C genügt zur Oxydation. — *Ausführung.* Man versetzt 50 ml des zu prüfenden Wassers mit einem kleinen Überschuß an 3%iger Quecksilber(II)-nitratlösung, 1 ml 1%iger Silbernitratlösung und 5 ml einer Mischung von 90 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml

65%iger Salpetersäure. Dann neutralisiert man mit 6 Natriumhydroxydplätzchen und fügt zu der auf etwa 55°C gebrachten Lösung 1 g Natriumpersulfat. Nach einem Stehen von 10 min vergleicht man in üblicher Weise die erhaltene Färbung mit Vergleichslösungen, die man aus 0,01 n $KMnO_4$-Lösung hergestellt hat. Ist viel (über 3 mg/l) Eisen vorhanden, versetzt man die Probe vor der Farbmessung mit 1 ml 85%iger Phosphorsäure. — Vergleichszahlen zeigen die gute Übereinstimmung der nach der neuen Methode erhaltenen Werte mit den Analysenergebnissen nach Marschall.

[1] Gesundheits-Ing. **78**, 85—86 (1957) Bundesgesundheitsamt, Berlin-Dahlem.
H. Kurtenacker

Über die colorimetrische Bestimmung von Zinn in Nichteisenmetallen mit oxydiertem Hämatoxylin berichtet M. Kojima[1]. Das Prinzip der Methode ist von der Germaniumbestimmung mit oxydiertem Hämatoxylin übernommen. Bei der Zinn(IV)-bestimmung in *metallischem Zink* wird Zinn durch Kopräzipitation mit der Mangandioxydmethode angereichert. Der Kopräzipitationskoeffizient wird mit radioaktivem ^{113}Sn ermittelt, er liegt oberhalb 95%. Die colorimetrische Bestimmung ist mit 0—80 μg/ml Sn^{4+} möglich. Es ist wünschenswert, daß bei Verwendung von 10 g Zink mehr als 10 μg Zinn vorliegen. Zn, Cu, Mn und Fe^{3+} stören nicht; nicht zu große Mengen von störendem Antimon oder Wismut können mit Weinsäure beseitigt werden. Auch für *metallisches Blei* ist die Methode anwendbar. Bei der Kopräzipitation mitgefälltes Blei stört aber und muß entfernt werden. Das geschieht leicht mit Dowex 1-X 8, von dem Bleichlorid bei der Acidität von 8 n Salzsäure nicht adsorbiert wird im Gegensatz zu Zinn(IV)-chlorid.

[1] Jap. Analyst **6**, 139—146 (1957). [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Univ. Tokyo (Japan). E. Müller, Würzburg

Kupferlegierungen. *Die polarometrische Bestimmung geringer Silbermengen in Kupferlegierungen und Loten* führt I. Bozsai[1] mit 0,01 n Salzsäure oder Kaliumchloridlösungen aus, indem eine rotierende Platinelektrode auf + 0,05 V polarisiert und gegen eine Kalomelelektrode geschaltet wird. Die Titrationskurven haben bei Anwendung von Salzsäure einen weniger scharfen Knickpunkt als wenn Kaliumbromid als Maßlösung gebraucht wird. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn die Kaliumbromidlösung in geringem Überschuß zugegeben wird und der unverbrauchte Rest mit Silbernitrat zurücktitriert wird. Das Ausflocken von Silberchlorid bzw. -bromid wird mit Gelatine oder Gummi arabicum verhindert. Zu wenig Gelatine oder zuviel Salpetersäure vermindern die Genauigkeit. Kupfer(II)-ionen stören selbst in 1000fachem Überschuß nicht. 1 mg Ag/50 ml Lösung kann mit ± 0,5% Genauigkeit bestimmt werden. Das Verfahren ist zur Analyse von Silberloten, Kontaktlegierungen, Elektrolysenschlamm ohne Abtrennung der übrigen Legierungselemente bzw. Verunreinigungen geeignet. Besonders gut brauchbar ist die Methode zu Reihenanalysen von Legierungen mit 0,1—0,2% Silbergehalt. — *Ausführung.* Die Silber enthaltende Legierung wird in Salpeter- und Schwefelsäure gelöst, die nitrosen Gase werden ausgekocht und ein 1—2 mg Silber enthaltender Anteil wird mit 5 ml 2%iger Gummiarabicumlösung und 5 ml Salpetersäure (1 + 1) versetzt, auf 100 ml ergänzt, worauf man 5 ml 0,01 n Kaliumbromidlösung zugibt. Nach 1—2 min wird die auf + 0,05 V polarisierte Platinelektrode auf etwa 1200 U/min eingestellt und der Kaliumbromid-Überschuß mit 0,01 n Silbernitratlösung gemessen. Der Endpunkt wird graphisch festgestellt, bei Betriebsanalysen genügt die Beobachtung des Galvanometers.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 386—389 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest (Ungarn). J. Plank

H. Lilie[1] gibt folgende *Arbeitsvorschrift* für die *photometrische Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin in Kupferlegierungen.* Nach Aufschluß von 1 g Buntmetallspänen in Salpetersäure werden Kupfer und Blei aus der sauren Lösung, anschließend wird Zink aus alkalischer Lösung elektrolytisch abgeschieden. Das alkalische Elektrolysat wird auf 250 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung (= 100 mg Einwaage) werden im 200 ml-Meßkolben mit 60 ml Wasser, 2 Tr. Phenolphthaleinlösung (0,1%ig in 60%igem, nicht mit Pyridin vergälltem Alkohol) und Salzsäure (1:3) bis zum Verschwinden der Rotfärbung versetzt. Nach Zusatz von 5 ml 1 n Salzsäure werden 10 ml wäßrige Thioglykolsäurelösung zugegeben (5 ml 97%ige Thioglykolsäure/l; die Lösung muß vor Gebrauch mindestens 1 Tag stehen). Man versetzt mit 15 ml Pufferlösung (150 g krist. Natriumacetat werden in Wasser gelöst, filtriert, mit 3 ml Eisessig versetzt und zu 1000 ml mit Wasser verdünnt) und färbt mit 15 ml 0,1%iger wäßriger Eriochromcyaninlösung an. Nach Erhitzen bis zum beginnenden Sieden kühlt man unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur ab, füllt zur Marke auf und photometriert nach 15 min gegen einen Blindwert, den man mit 5 ml 2 n Natronlauge in analoger Weise angesetzt hat. Bei Verwendung des Pulfrich-Photometers, 1 cm-Küvette, Quecksilberlampe und Filter S 53 gilt: % Al = Extinktion · 0,150. Bei jedem Neuansatz von Farb- und Thioglykolsäurelösung muß die Eichkurve überprüft werden. — Bei Aluminiumgehalten bis 0,2% beträgt die Genauigkeit ± 10%. Der Meßbereich kann durch Anwendung von Zwischenverdünnungen beliebig erweitert werden.

[1] Chem. Techn. **9**, 421 (1957). Amt f. Material- u. Warenprüfung, Halle (Saale).
H. Garschagen

Zur photometrischen Schnellbestimmung von Titan in Kupferlegierungen, Stahl und Aluminiumlegierungen zieht H. Wiedmann[1] das Chromotropsäureverfahren heran. Die Legierungselemente Kupfer, Eisen, Mangan, Aluminium, Nickel, Zink, Blei, Cadmium, Silicium, Phosphor und Magnesium stören nicht. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,5 g der *Kupferlegierung* in einem 100 ml-Meßkolben in 10 ml Säuregemisch (100 ml Salzsäure [1:1] + 100 ml Salpetersäure [1:1]) unter Erwärmen und füllt anschließend mit Wasser zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung werden nacheinander mit 10 ml 1%iger Ascorbinsäurelösung, 30 ml Wasser, 2 ml 6%iger wäßriger Chromotropsäurelösung (Bürette) sowie 10 ml Pufferlösung (10 g Natriumacetat werden in 15 ml Wasser gelöst, mit 80 ml Essigsäure versetzt und mit Wasser zu 100 ml verdünnt) versetzt. Sofort danach stellt man mit Salzsäure (1:4) oder 20%iger Natronlauge den p_H-Wert elektrometrisch (Glaselektrode) auf 2,5 ein und füllt in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf. Die rotgefärbte Lösung wird sofort gegen Wasser photometriert (Elko II, Filter S47E, Glühlampenbeleuchtung, 1 cm-Küvette). Die Eigenfarbe der Chromotropsäure muß durch einen Blindversuch berücksichtigt werden. *Aufstellung der Eichkurve.* 1,668 g Titandioxyd werden im Platintiegel mit 10 g Natriumcarbonat aufgeschlossen und die erkaltete Schmelze in 200 ml Wasser sowie 10 ml verdünnter Salzsäure gelöst. Man gibt Flußsäure zu, bis die Lösung klar ist und füllt in einem 1000 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf (1 ml = 1,0 mg Ti). 1—6 ml dieser Lösung werden mittels Bürette in einen 100 ml-Meßkolben gegeben, in welchem sich 0,5 g titanfreie Aluminiumbronzespäne befinden, die wie oben gelöst worden sind. Nach Auffüllen zur Marke entnimmt man 5 ml, die genau wie die Probe weiterbehandelt werden. — Das Verfahren kann wenig abgeändert auch zur *Schnellbestimmung von Titan in Stahl und Aluminiumlegierungen* dienen. Bei der Untersuchung von Stahlproben dampft man nach dem Lösen in 10 ml Säuregemisch mit 10 ml Perchlorsäure (D 1,7) bis zum Rauchen ein, während zum Lösen von Aluminiumspänen Salzsäure (D 1,19) unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure Anwendung findet. Der

weitere Arbeitsgang ist wie bei Kupferlegierungen. — Die Beleganalysen zeigen bei Titangehalten von 0,09—0,58% keine größere Abweichungen als abs. 0,02% vom Sollwert. Der Zeitbedarf je Analyse beträgt je nach Lösesäure 10—15 min.

[1] Z. Metallkunde **48**, 410—412 (1957). H. Garschagen

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Eisen, Nickel und Blei in Blister- und Raffinade-Kupfer beschreiben S. Barabas und W. Ch. Cooper[1]. Nach elektrolytischer Entkupferung, wobei gleichzeitig unter Umständen anwesendes Silber, Selen, Tellur, Arsen, Antimon und Wismut mit abgeschieden werden, können aus einer Auffüllung Eisen und Nickel photometrisch, Blei polarographisch bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* 5 g Probe werden zur Entfernung von mechanisch beigemengtem Eisen 10 min mit 25 ml Salzsäure (1:3) ausgekocht, nach Verwerfen der Säurelösung gründlich mit dest. Wasser gewaschen und portionsweise mit 30 ml Salpetersäure gelöst. Gleichzeitig wird ein Blindwert aus 5 ml Säure mitangesetzt. Die Lösung wird gekocht, bis ein leicht grüner Niederschlag an der Oberfläche entsteht, nach Abkühlen gegebenenfalls mit einigen Tr. Salpetersäure geklärt, mit 1 Tr. 0,1 n Salzsäure versetzt und bei einem Volumen von 150 ml an Platinelektroden elektrolysiert (15 min bei 1 Amp., dann 2,5 Amp.). Entstehende Stickstoffoxyde werden durch Zugabe von Harnstoff zerstört. Wenn die Abscheidung des Kupfers quantitativ ist, entfernt man das Elektrolysengefäß, spült die Bleidioxyd enthaltende Anode mit wenig Salpetersäure (1:3) ab und dampft das gesamte Elektrolysat nach Zugabe von 5 ml Salpetersäure soweit ein, daß es in einem 50 ml-Meßkolben aufgefüllt werden kann. — *Nickel.* Bei Blister werden 2—10 ml der Auffüllung (0,05—0,2 mg Ni), bei Raffinadekupfer die gesamte auf etwa 30 ml eingeengte Menge mit 2 ml ~ 10%iger Citronensäurelösung versetzt und unter Umschütteln gesättigtes Bromwasser bis zur bleibenden Orangefärbung zugegeben. Man entfärbt durch tropfenweises Zufügen von Ammoniak und gibt noch 10 Tr. im Überschuß zu. (Wenn hierbei die Lösung blau wird, war die Kupferelektrolyse nicht quantitativ und ein neuer aliquoter Teil muß in der Wärme mit 20 ml gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser von Kupfer befreit und nach Verkochen des Schwefelwasserstoffes erneut wie oben behandelt werden.) Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 1 ml 1%iger äthanolischer Dimethylglyoximlösung, füllt zur Marke auf und photometriert innerhalb 15 min bei 450 mμ gegen einen Blindwert. — *Eisen.* 15 ml der Auffüllung mit 0,01—0,1 mg Fe werden im 50 ml-Meßkolben aus Büretten mit 30 ml Aceton sowie 5 ml 25%iger Ammoniumrhodanidlösung versetzt, gut gemischt und innerhalb 30 min bei 470 mμ gegen einen Blindwert photometriert. — *Blei.* 10—25 ml (Blister) bzw. 35 ml (Raffinadekupfer) der Auffüllung werden zur Trockne gedampft, nach Aufnehmen in Wasser nochmals eingedampft und der Rückstand in 2 ml Salpetersäure gelöst. Nach Zugabe von 5 ml Ammoniak und 5 ml 10%iger Ammoniumcarbonatlösung kocht man bis zur Zusammenballung des blei- und eisenenthaltenden Niederschlages, der nach Filtrieren und Waschen mit 1%igem Ammoniak in wenig heißer Salpetersäure (1:1) gelöst wird. Man dampft zur Trockne, wiederholt den Vorgang nach Aufnehmen mit etwas Wasser und löst den Eindampfrückstand in 4 ml (Blister) bzw. 2 ml (Raffinadekupfer) 2 n Salzsäure. Diese Lösung wird in einer Mikropolorographierzelle nach Durchleiten von Stickstoff im Spannungsbereich —0,25 bis 0,65 V gegen die Quecksilberbodenanode polarographiert. — Nach den Beleganalysen werden im Mittel 40—160 μg Ni zu 99,5%, 30—120 μg Fe zu 99,8% und 30—150 μg Pb zu 98,2% wiedergefunden. Verschiedene Kupferproben mit Gehalten von 0,0007—0,15% Ni, 0,001—0,004% Fe und 0,0003—0,060% Pb wurden untersucht.

[1] Metallurgia (Manchester) **56**, 101—103 (1957). Can. Copper Refiners, Ltd., Montreal East, Quebec (Canada). H. Garschagen

Für die mikromaßanalytische und polarographische Bestimmung von Thalliumspuren in Cd, Sn, Bi, Se, Seleniden, Sulfiden und Legierungen der genannten Metalle sowie in organischen (biologischen) Materialien geben F. A. Pohl und K. Kokes[1] folgende *Methode* an: 1 g Cd wird in 10 ml Salpetersäure (1:1) gelöst und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml 3 n Bromwasserstoffsäure aufgenommen und unter Erwärmen darin gelöst. Nach Zusatz von etwas Natriumbromat (zur Oxydation des Thalliums) wird die Lösung dreimal mit je 20 ml Isopropyläther 3 min geschüttelt, die Ätherphasen werden gesammelt, dreimal mit je 20 ml 3 n Bromwasserstoffsäure 1 min rückgeschüttelt und schließlich mit Oberhitze abgedampft. Zur Beseitigung organischer Beimengungen wird wiederholt mit 2 ml konz. Überchlorsäure abgeraucht. Nach Zugabe von 3 Tropfen 6 n Schwefelsäure und 1 Tropfen 1%iger Hydrazinsulfatlösung wird fast bis zur Trockne abgedampft, dann werden 0,5 ml Wasser und 0,5 ml 12 n Ammoniaklösung zugesetzt. Diese Lösung wird nach Durchperlen von Stickstoff polarographiert. Die Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}27$ bis $-0{,}30$ V wird mit Standardproben verglichen, die in gleicher Weise der Extraktion unterworfen worden sind. 0,1 bis 0,0001% Tl/Cd können auf diese Weise bestimmt werden. — Nach der extraktiven Anreicherung kann auch *jodometrisch* titriert werden: Die Probenmenge entspr. 40—200 μg Tl wird hierzu nach Extraktion und Abrauchen mit Überchlorsäure mit Wasser zu 1 ml gelöst, es werden 3 Tropfen konz. Salzsäure und 1 Tropfen Bromwasser zugesetzt (die gelbe Färbung muß bestehen bleiben), es wird mit 2%iger Phenollösung entfärbt und falls notwendig bis zum Klarwerden erwärmt. Eisen wird mit 0,5 ml 10%iger Ammoniumfluoridlösung maskiert. Schließlich werden 0,5 ml 20%ige Kaliumjodidlösung zugefügt. Titriert wird mit frischer 0,01 n Thiosulfatlösung. (Bei Titration mit 0,1 n Lösung wird von 200—2000 μg Tl ausgegangen.) Der Vergleich mit Blindproben ist erforderlich. — Zur Bestimmung von Thallium in anderen anorganischen oder organischen Probesubstanzen wird die Probe auf geeignete Weise in Lösung gebracht bzw. mineralisiert; der erhaltene Trockenrückstand wird wie oben weiterbehandelt. — Auch größere Mengen Eisen stören nicht. Bei Gegenwart von Sn, As und Sb wird der Rückstand der Ätherphase zweckmäßig nach Vertreiben des Äthers mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und zweimal mit 3 ml HCl-HBr-Gemisch (15:10, konz. Säuren) bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen abgeraucht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 318—325. AEG-Forsch.-Inst. Belecke.

K. Cruse

Aluminiumlegierungen. *Zur Schnellbestimmung von Magnesium* zersetzt S. Wakamatsu[1] das Material mit einem Gemisch aus 20%iger Natronlauge und 20%iger Kaliumcyanidlösung, filtriert, löst den Niederschlag in Salzsäure (1:1), fällt Aluminium und die anderen Metalle mit Ammoniak (1:1) sowie Calcium mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung aus, behandelt die Lösung zur Maskierung von Cu, Ni, Mn usw. mit 20%iger KCN-Lösung und titriert das Magnesium mit Äthylendiamintetraacetatlösung (Indicator Eriochromschwarz-T). Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt 30 min.

[1] Jap. Analyst **6**, 295—299 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tōto Steel Manufact. Co., Ltd. (Japan). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Borspuren in siliciumreichen Aluminiumlegierungen modifiziert C. Scharrnbeck[1] die Chinalizarinmethode in der Art, daß die bei der Farbreaktion erforderliche $\sim$ 93%ige Schwefelsäurekonzentration durch Zugabe von Oleum zur wäßrigen Lösung erreicht wird. — *Arbeitsweise.* Bei Gehalten von 0,001—0,025% Bor werden 0,5 g der Legierung im Quarz- oder Silberbecher in

8 ml 25%iger Natronlauge gelöst. Nach Abkühlen führt man die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben über, der 15 ml Salzsäure (D 1,19) enthält, wobei sich beim Schütteln alles bis auf Kupfer lösen muß. Man füllt zur Marke auf, entnimmt 5 ml in einen 100 ml-Meßkolben und gibt aus einer automatischen Bürette vorsichtig und unter Kühlen (Temperatur nicht über 50° C) soviel vorher titriertes 25—30%iges Oleum hinzu, daß eine Schwefelsäurekonzentration von 92 -94% resultiert. Nach Zugabe einiger Kristalle Hydrazinsulfat versetzt man mit 3 ml Chinalizarinlösung (10 mg in 100 ml konz. Schwefelsäure), überführt nach 15—30 min in ein verschließbares Reagensglas und vergleicht innerhalb von 2 Std gegen eine entsprechend angesetzte Vergleichsskala. — Bei Borgehalten von 0,025—0,1% wird die Anfärbung entweder bei einer Schwefelsäurekonzentration von 87,5% durchgeführt, oder es wird 1 ml der Auffüllung angewendet und mit Wasser zu 5 ml verdünnt. — Die Streuung der Werte bei Doppelbestimmungen beträgt bei Borgehalten $< 0{,}007\%$ max. 0,001%, bei Gehalten $> 0{,}007\%$ max. 0,002% (abs.). Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt 1 Std.

[1] Chem. Techn. 9, 416—418 (1957). Zentralinst. Gießereitechn., Leipzig.
H. Garschagen

Den Nachweis von Mn, Mg, Cu, Fe, Zn, Ni und Cr in Aluminiumlegierungen durch chromatographische Trennung auf Cellulosesäulen beschreiben G. Venturello und A. M. Ghe[1]. Verwendet werden zwei verschiedene Säulen: A. Ein Rohr von 0,5 cm ∅ und 35 cm Länge mit 11,5 cm Cellulosefüllung. Das Rohr ist unterhalb der Füllung zu einer Spitze von 15 cm ausgezogen. B. Ein Rohr von 0,8 cm ∅ und 42 cm Länge mit 30 cm Cellulose. Der verjüngte Teil ist ebenfalls 15 cm lang. — *Arbeitsweise.* 0,4 ml der salzsauren Probelösung gibt man auf die vorher mit 5 ml Methyläthylketon gewaschene Säule A und eluiert mit 7 ml Methyläthylketon, wobei Cu, Zn und Fe in Lösung gehen. Mit 20 ml einer Mischung aus 98 Teilen Methyläthylketon und 2 Teilen Salzsäure (D 1,19) eluiert man aus der Säule das Mangan und weist es als Permanaganat nach. Dann wäscht man mit 6 ml Pyridin-Dioxan (40:60) das Nickel heraus, raucht dieses Eluat mit Salz-Salpetersäure ab und versetzt mit Dimethylglyoxim. Anschließend bringt man mit 15 ml einer Mischung aus 60 ml Kollodium und 40 ml 0,4 n Salpetersäure das Magnesium in Lösung, welches mit Chinalizarin identifiziert wird. Zum Schluß erhält man mit 15 ml 1%iger Schwefelsäure das Chrom, welches nach der Oxydation zu Chromat mit Diphenylcarbazid erkannt wird. Al stört dabei nicht. Das erste Eluat mit den Metallen Cu, Zn und Fe versetzt man mit 0,2 ml Salzsäure (1:1) und 0,6 ml eines Gemisches aus 15 ml konz. Schwefelsäure, 15 ml konz. Phosphorsäure und 70 ml Wasser und gibt die Lösung auf Säule B, welche vorher mit 10 ml frisch destilliertem Acetylaceton gewaschen worden ist. Durch Eluieren mit 14 ml Acetylaceton entfernt man Fe und Zn. In 5 ml dieser Lösung fällt man Eisen mit Kupferron aus und weist Zink mit einer 0,002%igen Lösung von Dithizon in CCl_4 nach. Zum Nachweis des Eisens versetzt man 5 ml des Eluats mit 7—8 ml 3 n Salzsäure und fügt 50%ige KSCN-Lösung hinzu. Das in der Säule verbliebene Kupfer eluiert man mit 20 ml 1%iger Schwefelsäure, dampft auf 1 ml ein, verdünnt mit 2 ml Wasser und weist es mit Rubeanwasserstoffsäure nach.

[1] Ann. Chimica 47, 912—918 (1957). Univ. Bologna (Italien). G. Denk

In einer zweiten Arbeit beschreiben G. Venturello und A. M. Ghe[1] die *quantitative Trennung der in Aluminiumlegierungen enthaltenen Metalle Mn, Ni, Mg, Cr, Cu, Zn und Fe durch Chromatographie an Cellulosesäulen und ihre Bestimmung.* — *Ausführung.* Man übergießt 0,25 g der Legierung mit 0,1—2% dieser Elemente in der Kälte mit 6—7 ml Salzsäure (1:1), erwärmt dann auf dem Wasserbad, wobei die

verdampfende Flüssigkeit durch Salzsäure (1:1) ersetzt wird und verdünnt schließlich die Lösung im Meßkolben mit dieser Säure auf 10 ml. 0,4 ml davon bringt man auf die Säule; die Trennung erfolgt dann, wie bei der in der vorhergehenden Publikation[2] ausführlich beschriebenen qualitativen Analyse. Die Bestimmung der einzelnen Metalle wird colorimetrisch nach bekannten Methoden durchgeführt. — *Mn.* Man oxydiert mit Ammoniumperoxydisulfat bei Gegenwart von $AgNO_3$ und mißt die Extinktion bei 530 mμ. — *Ni.* Die Lösung versetzt man mit Bromwasser, zerstört das überschüssige Brom mit Ammoniak, fügt bei p_H 9—10 alkoholische Dimethylglyoximlösung hinzu und mißt ebenfalls bei 530 mμ. — *Mg.* Die mit Kalilauge alkalisch gemachte Lösung versetzt man mit einer alkoholischen Chinalizarinlösung und colorimetriert bei 644—700 mμ. — *Cr.* Man oxydiert mit 0,5 g Na_2O_2, verkocht den Überschuß, bringt die Lösung mit dem p_H-Wert 10—11 nach 7—8 Std auf p_H 2—3 und fügt eine 0,5%ige Lösung von Diphenylcarbazid in Aceton hinzu. Die Messung wird bei 644—700 mμ ausgeführt. — *Cu.* Man stellt in der Lösung mit Ammoniak p_H 9—10 ein, bringt mit Essigsäure auf p_H 5 und versetzt mit einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure. Die Messung erfolgt wieder bei 644—700 mμ. — *Zn.* Nachdem das Eisen als Kupferronat abgetrennt ist, wird Zink unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen mit einer 0,002%igen Lösung von Dithizon in CCl_4 ermittelt. Zum Messen der Lichtabsorption wird ein Grünfilter verwendet. — *Fe.* Die salzsaure Lösung versetzt man mit einer 50%igen KSCN-Lösung und mißt bei 509 mμ. — Die zur Bestimmung günstigsten Mengen sind: 5—150 μg Mn, 10—100 μg Ni, 10—150 μg Mg, 5—50 μg Cr, 5—25 μg Zn und 5—100 μg Fe.

[1] Ann. Chimica **47**, 919—928 (1957). Univ. Bologna (Italien). — [2] Ann. Chimica **47**, 912 (1957); vgl. das vorstehende Referat. G. Denk

Arsenbestimmung in Blei. Ju. Ju. Lurje und A. N. Minenko[1] bestimmen den in der Größenordnung von 1 mg je g liegenden *Arsengehalt in Blei* hoher Reinheit mit Hilfe von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA). Arsen wird als Arsenat mit $Fe(OH)_3$ abgeschieden und Blei mit ÄDTA in Lösung gehalten. Das Fe^{III} wird aus dem Komplexonat mit Ca-Ionen im alkalischen Medium ausgetauscht und gefällt: $FeY^- + Ca^{2+} + 3\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + CaY^{2-}$ (Y = Komplexonrest). Anschließend wird Arsen als Arsenwasserstoff bestimmt. — *Analysengang.* Man löst 1 g Blei unter Erwärmen in 10 ml Salpetersäure (1:3), verkocht die Stickoxyde und gibt zur Lösung 1,5 ml Eisen(III)-nitratlösung (die 10 mg Fe im ml enthält), 40 ml 7%ige ÄDTA-Na-Salzlösung und 45 ml 7,5%ige Calciumnitratlösung. Man erhitzt auf 60—70° C und fällt das Eisen mit Ammoniak in geringem Überschuß, läßt in der Wärme stehen, filtriert nach etwa 2 Std und wäscht mit heißem Wasser. Den Niederschlag spült man in das Becherglas zurück, wäscht das Filter zuerst mit Salzsäure (1:1) hierauf mit heißem Wasser und gibt die Lösung zum Nierderschlag, den man bis zur völligen Auflösung, wenn nötig unter Zusatz von noch etwas Salzsäure erwärmt und wieder mit Ammoniak ohne Zugabe von ÄDTA und Ca-Salz fällt. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser, löst wieder auf dem Filter mit 14 ml heißer Salzsäure (1:1) und wäscht das Filter mit soviel Wasser, daß das Volumen der erhaltenen Lösung 50 ml nicht übersteigt. Die Lösung gibt man in einen Arsenbestimmungskolben, fügt 1 ml 10%iger Zinn(II)-chloridlösung in 1 n Salzsäure und 7 g granuliertes, arsenfreies Zink hinzu, verschließt den Kolben und hängt in das obere Ende des Glasrohres einen Filterpapierstreifen, der vorher mit 5%iger alkoholischer Quecksilber(II)-bromidlösung getränkt und an der Luft getrocknet worden ist. Dann stellt man den Kolben in ein Wasserbad von 60—75° C und erwärmt eine Stunde. Die Färbung des Streifens wird mit den von Standardlösungen erhaltenen verglichen, die 1 μg As^V in 1 ml enthalten. Zu ihrer Herstellung löst man

0,132 g As_2O_3 in 25—30 ml Salzsäure (1:1) unter Zugabe von 0,1 g Kaliumchlorat. Diese Lösung füllt man in einem Meßkolben mit Salzsäure (1:1) auf 500 ml auf, nimmt davon 25 ml ab und füllt sie wieder mit Salzsäure (1:1) auf 500 ml auf. Nach nochmaliger Verdünnung auf das 10fache werden damit die Vergleichsmessungen durchgeführt.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 785—786 (1957) (Russisch). Staatl. Wiss.-Forsch.-Inst. f. Buntmetalle. W. Böhm

Die polarographische Bestimmung von Arsen in Blei führen H. Gotô und S. Ikeda[1] in a) alkoholisch-schwefelsaurer, b) Mangansulfat enthaltender schwefelsaurer Lösung durch. — *Ausführung.* 10 g Bleimetall werden in 50 ml Salpetersäure (1 + 4) gelöst. Das Blei wird nach Abkühlen mit 20 ml Schwefelsäure (1 + 3) gefällt, filtriert und gewaschen. Das Filtrat wird bis zum Rauchen eingeengt und die Salpetersäure vertrieben; dann gibt man 0,5 g Hydrazinsulfat zu, kühlt und bringt in einen 100 ml-Meßkolben. a) Man fügt 50 ml Alkohol, 10 ml 5 n Essigsäure und 10 ml 0,1% ige Gelatinelösung zu und verdünnt mit Wasser zur Marke. 5 ml dieser Lösung werden in die Meßzelle gebracht und 20 min mit H_2 durchperlt. Dann nimmt man das Polarogramm an der Quecksilbertropfelektrode ($t = 4{,}2$ sec) gegen die gesätt. Kalomelelektrode von —0,6 bis -0,8 V auf. (Nach dem im Original angegebenen Polarogramm müßte man von —0,8 bis —1,1 V messen! Ref.) Die Auswertung geschieht an Hand einer Eichkurve. b) Man fügt zur obigen Lösung soviel Mangansulfat und Schwefelsäure hinzu, daß die Lösung nach Auffüllen zur Marke 1 m bzw. 1 n daran ist. Es wird H_2 durchgeleitet und das Polarogramm von —0,9 bis —1,2 V aufgenommen. — Die Stufenhöhen sind den As^{3+}-Konzentrationen bei a) von $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} m, für b) bei $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ m direkt proportional. 0,003 bis 0,6% As in Blei können bestimmt werden. Die Elemente Fe^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Sn^{4+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} stören bei a) bis zu 1 mg/100 ml, bei b) bis zu 5 mg/100 ml die Bestimmung von 0,75 mg As/100 ml nicht.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **9**, 91—96 (1957). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. Margot Zimmermann

Polarographische Bestimmung von Zinn in antimonhaltigen Bleilegierungen. M. Shinagawa, T. Murata und T. Yoshida[1] stellen fest, daß Zinn direkt bestimmt werden kann, wenn es zweiwertig in Tartratlösung vorliegt und wenn der p_H-Wert zwischen 3 und 4 liegt. Vor allem die Oxydationsstufe, deren Höhe für Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ m linear mit der Sn-Konzentration wächst, wird dann weder durch Blei noch durch Antimon beeinflußt. Natriumchlorid- und Aluminiumchlorid-Gehalte müssen durch Kontrollversuche berücksichtigt werden. Wenige Prozente Sn können in Blei mindestens auf $\pm$ 10% genau bestimmt werden.

[1] Japan Analyst **6**, 215—219 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Hiroshima (Japan). K. Cruse

Geringe Mengen Calcium, Magnesium und Aluminium in Titan werden von H. Gotô und S. Takeyama[1] bestimmt, indem zunächst die Hauptmenge Titan durch Ätherextraktion bei Gegenwart von Kaliumthiocyanat (5 g/0,5 g Ti) aus 2 n salzsaurer Lösung entfernt wird. Dann werden Ca, Mg und Al photometrisch mit Plasmocorinth B (Natriumchlorphenolazo-dihydroxynaphthalindisulfonat) (Ca), Titangelb (Mg) bzw. Oxin (Al) bestimmt. — *Ausführung.* 2 g Titan werden in 25 ml Salzsäure warm gelöst. Nach dem Abkühlen schüttelt man nach Zugabe von 20 ml gesätt. Kaliumthiocyanatlösung ($\sim$ 20 g) mit 70—90 ml Äther 1 min unter fließendem Wasser. Die wäßrige Lösung wird quantitativ in einen anderen Scheidetrichter übergeführt. Man fügt 1—2 ml gesätt. Kaliumthiocyanatlösung und 30—50 ml

Äther hinzu und schüttelt wie oben. Man wiederholt, bis die wäßrige Lösung fast farblos ist (3maliges Ausschütteln genügt meist). Die wäßrige Lösung wird in einem Becherglas mit 10 -15 ml Salzsäure erwärmt und der Äther vertrieben. Man gibt tropfenweise Salpetersäure zu, um kleine Reste KSCN, Ti und Fe zu oxydieren, engt auf 50—60 ml ein und verdünnt nach dem Abkühlen auf genau 100 ml (Lösung A). — *Bestimmung von Calcium.* 25 ml A neutralisiert man mit 2 n Natronlauge, verdünnt nach Zusatz von einigen Tropfen gesätt. Bromwasser auf 50 ml, fügt 3 g Natriumacetat hinzu und kocht wenige Minuten. Die Fällung von Titan und Eisen wird abfiltriert und mit warmem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird auf 100 ml verdünnt (Lösung B). 15 ml B werden mit 2,5 ml einer 0,025%igen, wäßrigen Lösung von Plasmocorinth B und unter Schütteln mit 5 ml 5 n Natronlauge versetzt und auf 25 ml verdünnt. Nach 5 min mißt man in einer 10 mm-Küvette bei 610 mμ im PULFRICH-Photometer. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen. — *Bestimmung von Magnesium.* 15 ml B versetzt man nach Verdünnen auf 35 ml mit 1 ml 5%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, 1 ml Calciumchloridlösung (1% Ca) und 1 ml 0,15%iger Titangelblösung. Unter Schütteln werden 5 ml 1 n Natronlauge zugefügt. Nach Verdünnen auf 50 ml mißt man in 30 mm-Küvetten bei 530 mμ. — *Bestimmung von Aluminium.* Zu 25 ml A gibt man 1 ml 10%ige Eisen(III)-chloridlösung und neutralisiert mit 6 n Natronlauge. Diese Lösung gießt man in 25 ml heiße 20%ige Natronlauge, kocht einige Minuten und verdünnt nach dem Abkühlen auf 100 ml. Nach einigem Stehen wird durch ein trockenes Filter gegeben, 20 ml Filtrat (die ersten Anteile werden verworfen) werden in einem Scheidetrichter mit 2 ml 50%iger Ammoniumnitratlösung und 3 ml 3%iger Oxinacetatlösung versetzt und mit Salzsäure auf den p_H-Wert 8,6 bis 9,2 eingestellt. Man fügt 15 ml Benzol aus der Bürette hinzu, schüttelt 1 min und mißt die Absorption der Benzollösung in einer 10 mm-Küvette bei 434 mμ.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A. **9**, 138—146 (1957). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. MARGOT ZIMMERMANN

Die Bestimmung von Uran neben Wismut in Wismut-Uranlegierungen gelingt nach R. A. J. SHELTON[1] durch Fällen des Urans mit Oxin bei Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure, wodurch auch große Mengen Wismut (5 g neben 40 mg U) in Lösung gehalten werden, wie bereits R. S. SEN SARMA und A. K. MALLIK[2] beobachtet haben. Im Filtrat kann dann Wismut ermittelt werden. — *Ausführung.* Die Lösung der Legierung in Salpetersäure (1:1) dampft man zur Trockne ein, nimmt mit konz. Salzsäure auf, dampft nochmals ein, löst wieder in Salzsäure, verdünnt mit Wasser und bestimmt das *Uran* nach der Arbeitsvorschrift von R. S. SEN SARMA und A. K. MALLIK[2]. — Zur Bestimmung des *Wismuts* versetzt man das Filtrat der Uranfällung mit mehr 4%iger äthanolischer Oxinlösung, erwärmt auf 50°C, macht mit Natronlauge alkalisch, läßt absitzen und filtriert. Den Niederschlag löst man nach dem Waschen in heißer Salzsäure (1 + 1), versetzt mit 2 ml Oxinlösung, erwärmt auf 60° C, fügt Ammoniak (1 + 1), bis eben ein Niederschlag auftritt, und dann noch weitere 5 ml hinzu. Man hält 10 min warm, filtriert, wäscht, trocknet und wägt den Niederschlag.

[1] Analyst **82**, 531—532 (1957). Univ. Manchester (England). — [2] Anal. chim. Acta **12**, 329 (1955); vgl. diese Z. **148**, 232 (1955/56). G. DENK

Zur photometrischen Bestimmung von Spuren Eisen in Wismut eignet sich nach D. G. HOLMES[1] die o-Phenanthrolinmethode, wenn man Wismut mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) maskiert und Hydroxylaminhydrochlorid zur Reduktion des Eisens verwendet. — *Arbeitsweise.* Bis zu 2 g Probe werden in Salpetersäure gelöst und 3mal mit konz. Salzsäure zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird

durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure gelöst, mit 1 ml 5%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt und in einem 100 ml-Meßkolben mit einer Mischung von 10 ml 1 m ÄDTA-Lösung (Na-Salz), 30 ml 50%iger Natriumcitratlösung und 2 ml 0,25%iger o-Phenanthrolinlösung (Reihenfolge beim Herstellen des Gemisches einhalten) angefärbt. Man füllt mit Wasser zur Marke auf, mischt gut und photometriert nach 60 min gegen einen Reagentienblindwert (Spekker-Absorptiometer, Ilford-Filter Nr. 603, 4 cm-Küvetten). — Zur *Aufstellung der Eichkurve* versetzt man in 100 ml-Meßkolben je 2 ml Wismutlösung (50 g reinstes Wismut werden nach dem Lösen in Salpetersäure 3mal mit Salzsäure zur Trockne gedampft, mit 5 ml konz. Salzsäure aufgenommen und in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. 1 ml $\cong$ 0,5 g Bi) mit steigenden Mengen einer Eisenlösung bekannten Gehaltes (1 ml $\cong$ 40 μg Fe), gibt — falls erforderlich — die zur Verhinderung einer Wismuthydrolyse gerade ausreichende Menge Salzsäure hinzu und färbt nach Zugabe von 1 ml 5%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung wie oben an. Eine Probe wird ohne Eisenzusatz angesetzt und dient als Kompensationslösung. — Je 10 Eisenbestimmungen an 2 Wismutproben ergaben bei Mittelwerten von 31,0 ppm und 91,7 ppm eine durchschnittliche Abweichung von 1,93 bzw. 1,09% vom Mittelwert. Die Ergebnisse wurden durch Spektralanalyse überprüft.

[1] Analyst **82**, 528—529 (1957). British Iron & Steel Res. Assoc., Sheffield (Engl.).
H. Garschagen

Die spektralphotometrische Bestimmung kleiner Wolframgehalte (< 0,1%) in Tantal, Titan und Zirkonium gelingt nach P. Greenberg[1] durch Extraktion des blaugefärbten Wolfram(V)-dithiolkomplexes mit Amylacetat nach Reduktion des Wolframs mit Titan(III)-chlorid in 9—10 n Salzsäure und durch anschließendes Photometrieren im Absorptionsmaximum bei 640 mμ. Die an den Extrakten gemessenen Extinktionen folgen dem Beerschen Gesetz bei Wolframkonzentrationen von 0,01—0,20 mg W/25 ml. Etwa vorhandenes Molybdän kann im gleichen Arbeitsgang vor der Wolframbestimmung selektiv mit 20%iger, salzsaurer (1:1) Zinn(II)-chloridlösung in 4 n Salzsäure reduziert und als Dithiolkomplex extrahiert und photometrisch bestimmt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Man verwendet zur Analyse Proben der Metalle von höchstens 1 g mit nicht mehr als 0,2 mg Wolfram. *Die Titanprobe* versetzt man mit 5 ml Wasser und tropfenweise mit Flußsäure und Salpetersäure bis zur klaren Lösung, erhitzt nach Zusatz von 3 ml konz. Schwefelsäure bis zum beginnenden Rauchen, kühlt ab und fügt 5 Tropfen (0,2 ml) Flußsäure hinzu. *Die Tantalprobe* wird tropfenweise mit je 5 ml Flußsäure und konz. Salpetersäure bis zur klaren Lösung versetzt. Dann gibt man 3 ml konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt sehr vorsichtig, bis gerade eine schwache, weiße Fällung erscheint (bei zu starker Fällung ist die Probe zu verwerfen). Nach Abkühlung versetzt man mit 5 Tropfen Flußsäure. *Die Zirkoniumprobe* wird tropfenweise und bis zur klaren Lösung mit je 5 ml Wasser und Flußsäure versetzt und gelinde bis zur beginnenden Kristallisation erwärmt. Nach Abkühlung werden 5 Tropfen Flußsäure hinzugegeben. *Molybdänbestimmung.* Die Probenlösung wird mit 15 ml Salzsäure (1:2) in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben übergeführt und bei 20°C mit 3 ml Zinn(II)-chloridlösung (s. oben) und 10 ml einer 0,5%igen Lösung von Dithiol (3,4-Mercaptotoluol) in Amylacetat versetzt und 10 min lang geschüttelt. Dann überführt man in einen Schütteltrichter und wäscht zweimal mit je 3—5 ml Amylacetat nach. Man trennt die wäßrige Phase ab und bewahrt sie zur Wolframbestimmung auf. Die höchstens 20 ml betragende, sämtliches Molybdän als Dithiolkomplex enthaltende organische Phase wird zweimal mit je 2—3 ml Salzsäure (1:1) gewaschen (Waschflüssigkeit zur ursprünglichen wäßrigen Phase geben!), dann auf genau 25 ml mit Amylacetat aufgefüllt und bei 685 mμ gegen eine Blindprobe

photometriert. *Wolframbestimmung.* Zu den vereinigten wäßrigen Phasen gibt man 25 ml konz. Salzsäure und zur Reduktion des Wolframs 0,2 g Titanschwamm, erwärmt schwach, bis die violette Titan(III)-färbung erscheint, gibt dann 10 ml Dithiollösung hinzu und erwärmt unter häufigem Umschwenken 20 min lang im Wasserbad auf 80—90° C. Dann überführt man die Flüssigkeit unter Nachwaschen mit Amylacetat in einen Schütteltrichter, trennt die höchstens 20 ml betragende organische Phase ab, wäscht sie zweimal mit je 3 –5 ml Salzsäure (4:1) und photometriert sie nach Verdünnung auf 25 ml (und gegebenenfalls nach Filtration) in 1 cm-Küvetten bei 640 mμ gegen Amylacetat. Die Wolframgehalte entnimmt man einer in analoger Weise mit Lösungen von Natriumwolframat aufgestellten Eichkurve. Bei höheren Wolframgehalten benutzt man eine 1%ige Lösung von Dithiol und ein Endvolumen von 50 ml. An Stelle von Titanschwamm kann zur Reduktion auch eine Lösung von Titan(III)-chlorid verwendet werden. — Die vom Verf. angegebenen Analysenwerte stimmen mit denen anderer Bestimmungsverfahren befriedigend überein. Verf. benutzte für die optischen Messungen ein Beckman-Spektralphotometer, Modell DU.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 896—898 (1957). Electro Metallurgical Co., Niagara Falls, N. Y. (USA). H. Specker

Über eine sehr empfindliche mikrographische Nachweismethode von Wasserstoff in Uran berichten A. Robillard und D. Calais[1]. Beim elektrolytischen Polieren von Uran in Chromacetatbädern, mit nachfolgender Oxydation durch Luftsauerstoff oder mit anodischer Oxydation entstehen auf dem Metall helle Stellen, „Aureolen", die als UH_3 erkannt wurden. Die Erscheinung verschwindet bei längerem Erhitzen (48 Std) im Vakuum auf 600° C. Wird Uran unter einem Wasserstoffdruck von 50 cm Hg auf 700° C erhitzt, so bilden sich die Aureolen beim Abkühlen erneut, bevorzugt auf der Oberfläche. Ihre Form ist von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Verff. geben die günstigsten Bedingungen zum mikrographischen Nachweis der letzten Wasserstoffspuren im Uran an.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **245**, 59 –62 (1957). École des Mines, Paris. G. Denk

Zur colorimetrischen Bestimmung geringer Mengen Wolfram in Uran-Tantal-Wolframlegierungen modifizieren C. E. Bricker und G. R. Waterbury[1] in Anlehnung an Arbeiten von G. Heyne[2] die Hydrochinonmethode. Uran gibt ebenfalls eine schwache Farbreaktion, die sich jedoch durch entsprechende Aufstellung der Eichkurve eliminieren läßt. Für 29 weitere Elemente ist der Einfluß auf die Bestimmung in einer Tabelle angegeben. Die größere Störungen hervorrufenden Elemente Molybdän, Eisen, Chrom, Titan, Vanadium und Ruthenium sind in den zur Untersuchung gelangenden Legierungen nicht vorhanden. — *Arbeitsweise.* Eine geeignete Menge der Legierung wird in einer Platinschale für je 1 g Einwaage mit 2 ml Wasser, 1 ml Schwefelsäure (D 1,84) sowie 5 ml Salpetersäure (D 1,42) versetzt. Bei Nachlassen des anfangs heftigen Löseprozesses erwärmt man unter einem Wärmestrahler bis zur Beendigung der Reaktion, gibt 0,5 ml 49%ige Flußsäure (je 1 g Einwaage) zu, erhitzt erneut und setzt die Flußsäurebehandlung bis zum vollständigen Aufschluß fort. Man füllt in einem Meßkolben auf und dampft einen 10—250 μg Wolfram und etwa gleiche Mengen Uran wie die Eichlösung enthaltenden aliquoten Teil mit 2—3 ml Schwefelsäure (D 1,84) in einer Platinschale bis zum kräftigen Rauchen ein. Man spült mit konz. Schwefelsäure (vor Luftfeuchtigkeit schützen!) quantitativ in einen 10 ml-Meßkolben über, versetzt nach Erkalten mit 3,00 ml Hydrochinonlösung (5,50 g in 100 ml konz. Schwefelsäure), füllt mit Schwefelsäure zur Marke auf und photometriert bei 478 mμ gegen einen Reagentienblindwert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die in analoger Weise mit Hilfe einer Wolframatlösung bekannten Gehaltes unter Zusatz von 20 mg Uran

für 0,1—1% Wolfram aufgestellt wird. — Die durchschnittliche Abweichung der Werte bei 14 Analysen von Lösungen mit 50—150 μg Wolfram und variierenden Mengen Uran und Tantal beträgt 1,1%. Der Zeitbedarf für 10—12 Analysen liegt bei 3—4 Std.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1093—1095 (1957). Univ. of Calif., Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex. (USA). — [2] Z. angew. Chem. **44**, 237 (1931); vgl. diese Z. **114**, 172 (1938). H. Garschagen

Eisen, Stahl. *Eine Verbesserung der maßanalytischen Borbestimmung in Eisenmetallen* erreichen R. Brühlmann und L. Piatti[1] dadurch, daß sie bei Anwendung des üblichen Standardverfahrens (Destillation als Borsäuremethylester und anschließende acidimetrische Titration bei Gegenwart von Mannit) die Endpunktserkennung bei der Borsäuretitration mit Hilfe eines p_H-Meters vornehmen. Man titriert dabei auf einen p_H-Wert von 7,5, wobei Abweichungen bis etwa 7,6 zulässig sind, wenn man nur vor und nach der Zugabe von Mannit den gleichen Wert erreicht. Bei einer Einwaage von 10 g und Verwendung einer Mikrobürette sind noch 0,00025% Bor mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,0001% bestimmbar. Die Erfassungsgrenze läßt sich durch vergrößerte Einwaage erweitern. Unter Berücksichtigung früherer Angaben[2] ergibt sich folgende *Arbeitsvorschrift*: 10 g Probegut mit 0,02 bis 1 mg Bor werden in 60 ml Salzsäure (2 : 1) unter dem Rückflußkühler gelöst. Man versetzt unter Kühlen mit 30 ml 15%igem Wasserstoffperoxyd (nicht durch den Kühler zugeben), verkocht den Überschuß des Oxydationsmittels und schließt den Kolben nach Zugabe von 10 g Zinkchlorid an die Destillationapparatur an. Man destilliert bis zum Erreichen einer Siedetemperatur von 120° C ab und fängt das Destillat in einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 10 ml Wasser (Eiskühlung) auf. Der Rückstand im Gefäß wird mit Preßluft auf 70° C abgekühlt, mit 40 ml Methanol versetzt und erneut destilliert, bis die Temperatur auf 110° C gestiegen ist. Nach dem Abkühlen auf 70° C wird dieser Vorgang noch 2mal mit je 30 ml Methanol wiederholt. Das Destillat wird gegebenenfalls mit etwas Lauge gegen Lackmuspapier alkalisch gestellt und auf dem Wasserbad eingedampft, wobei zwecks Vermeidung von Borverlusten ein Sieden peinlichst vermieden werden muß. Nach Abdunsten des Alkohols versetzt man mit 20 ml heiß gesättigter Bariumhydroxydlösung, engt bis fast zur Trockne ein, verdünnt mit 30 ml heißem kohlensäurefreiem Wasser und läßt nach Zugabe von wenig Natriumperoxyd noch einige Minuten auf dem Wasserbad stehen. Anschließend wird durch Schwarzbandfilter unter Verwendung von Trichter und Becher aus Polyäthylen filtriert, mit kohlensäurefreiem Wasser nachgewaschen und das Filtrat in einem 100 ml-Becherglas mit verdünnter Salzsäure elektrometrisch auf p_H 7,50 eingestellt (einige Tropfen Naphtolphthalein erleichtern das Einstellen, da die Lösung bei diesem p_H-Wert eine bräunlichgrüne Färbung annimmt). Nach Versetzen mit 5 g säurefreiem Mannit titriert man mit 0,02n Natronlauge auf p_H 7,50 zurück. 1 ml 0,02n NaOH-Lösung $\cong$ 0,216 mg B. — Bei *hochlegierten Stählen* muß nach dem Lösen und Oxydieren die gut gekühlte Lösung filtriert werden. Der Rückstand wird nach dem Veraschen mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen. Der Aufschluß wird mit wenig Wasser in einer Platinschale ausgelaugt, unter gutem Kühlen mit Salzsäure angesäuert, filtriert und zu dem ersten Filtrat gegeben. Dann kann in üblicher Weise destilliert werden. — *Silicathaltiges Probegut* wird direkt im Platintiegel mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen. Beim Ansäuern soll der Überschuß an konz. Salzsäure 5 ml betragen. — Die alkalischen Lösungen dürfen immer nur mit borfreiem Glas oder Polyäthylen in Berührung kommen.

[1] Chimia (Zürich) **11**, 203—205 (1957). Gebrüder Sulzer A.G., Winterthur (Schweiz). — [2] Analyse der Metalle, Bd 1: Schiedsverfahren, S. 106, Berlin 1942. H. Garschagen

Die spektrophotometrische Bestimmung von Bor (0,01—0,10%) *in Hochtemperaturlegierungen mit Hilfe der Chinalizarinmethode* beschreibt A. H. Jones[1]. Titan gibt unter den gleichen Bedingungen auch eine, allerdings wesentlich schwächere Farbreaktion und muß berücksichtigt werden. Die Eigenfarbe der üblicherweise vorkommenden Legierungselemente kann durch Anwendung eines Kompensationsverfahrens ausgeschaltet werden. — *Arbeitsweise.* Eine Probemenge mit nicht mehr als 0,03 mg Bor oder 50 mg Titan wird im Eisentiegel mit 8 g Natriumperoxyd aufgeschlossen. Man zerlegt die Schmelze mit 25 ml Wasser und spült mit möglichst wenig Wasser einschließlich des Unlöslichen in einen mit Rückflußkühler versehenen Erlenmeyer-Kolben über. Unter Eintauchen in kaltes Wasser gibt man portionsweise 26,0 ml Schwefelsäure (D 1,84) durch den Kühler, erhitzt vorsichtig 5 min zum Sieden und spült nach Erkalten den Kühler mit höchstens 15 ml Wasser aus. Nach Entfernen des Kühlers und gründlichem Durchmischen versetzt man zwecks Reduktion von Dichromation mit festem Natriumsulfit in geringem Überschuß. Die Lösung wird nach einigem Stehen in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 2 ml dieser Lösung werden mit 25,00 ml Chinalizarinlösung (120,0 mg Chinalizarin werden in 1 l Schwefelsäure [D 1,84] gelöst und 25,0 ml dieser Lösung zu 500 ml mit Schwefelsäure aufgefüllt) versetzt, gut gemischt, verschlossen 120 + 5 min stehen gelassen und anschließend bei 615 mμ gegen eine Kompensationslösung photometriert, die man aus 2 ml der Auffüllung durch Vermischen mit 25 ml Schwefelsäure bereitet hat. Ein gleichzeitig angesetzter Reagentienblindwert wird ebenso behandelt. Die Auswertung erfolgt bei titanfreien Proben mit einer Eichkurve, die mit Borsäurelösungen bekannten Gehaltes aufgestellt wird. Zur Auswertung titanhaltiger Legierungen dient eine Eichkurve, die bei Gegenwart von 1 mg Ti angefertigt wird. Die Aufstellung dieser Eichkurven und zweckmäßigste Auswertung der Analysen werden im Original ausführlich beschrieben. Die Beleganalysen zeigen bei Borgehalten von 0,02—0,07% eine max. Abweichung von 0,005%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1101—1105 (1957). General Motors Corp., Detroit, Mich.
H. Garschagen

Zur polarographischen Bestimmung von Zinn und Antimon in Eisen und Stahl trennen H. Gotô, S. Ikeda und S. Watanabe[1] Sn und Sb durch Kopräcipitation an MnO_2 vom störenden Eisen ab. Die mitgefällten geringen Eisenmengen werden mit Al-Folie oder Hydrazinsulfat reduziert. — *Ausführung. Zinn.* 5 g Probe werden in 120 ml Salpetersäure (1 + 2) gelöst und mit 150 ml heißem Wasser und 10 ml 20%iger Mangansulfatlösung gekocht. In der kochenden Lösung fällt man mit 5 ml 1 n Kaliumpermanganatlösung die manganige Säure. Nach 5—7 min Abkühlen wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und unter Nachwaschen mit heißer 3 n Salzsäure, wenig Wasserstoffperoxyd und heißem Wasser in das Fällungsgefäß zurückgegeben. Nach vollständiger Lösung wird aufgekocht und auf 20 ml eingeengt. In einem Erlenmeyer-Kolben versetzt man mit 10 g Ammoniumchlorid und 0,2 g Al-Folie und erhitzt im CO_2-Strom zur Reduktion des Zinns, bis der größte Teil des Aluminiums gelöst ist und große Blasen aufsteigen. Man kühlt ab und füllt nach Zugabe von 2 ml 0,2%iger Gelatinelösung auf 50 ml auf. Einen aliquoten Teil bringt man in die Meßzelle, läßt H_2 durchströmen und polarographiert von —0,3 bis —0,7 V (Halbstufenpotential —0,47 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Die Werte werden einer Eichkurve entnommen. — *Antimon.* Die Probe wird zunächst wie bei Zinn behandelt. Dann wird der MnO_2-Niederschlag mit 10—15 ml 6 n Schwefelsäure und wenig Wasserstoffperoxyd unter Nachwaschen mit heißem Wasser vom Filter gelöst. Die Lösung wird bis zum Rauchen eingeengt. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ml Schwefelsäure und wenig Wasser zur Lösung etwa

ausgeschiedenen Salzes hinzu und erhitzt mit 1 g Hydrazinsulfat zur Reduktion des Eisens. Die abgekühlte Lösung wird mit 1 ml 3n Salzsäure und 1 ml 0,2%iger Gelatinelösung versetzt und auf 25 ml verdünnt. Einen aliquoten Teil bringt man in die Meßzelle, durchperlt 10 min mit H_2 oder N_2 und polarographiert bei 0 bis —0,4 V (Halbstufenpotential —0,23 V). — Für 0,02—0,1% Sn und 0,005—0,01% Sb werden gute Werte erhalten.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A. **9**, 97—106 (1957). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. MARGOT ZIMMERMANN

Bei der elektrolytischen Bestimmung von Blei als Bleidioxyd in Eisen und Stahl stört nach H. GOTÔ und Y. KAKITA[1] das Eisen nicht, wenn das Gesamtvolumen so bemessen wird, daß etwa 1 g Eisen in 150 ml anwesend ist. Die Menge an Salpetersäure (D 1,4) soll 50—80 ml/750 ml betragen. Der Einfluß von Mn (1—2%) und Cr (5%) ist vernachlässigbar, Molybdän stört. Bei 0,05—0,3% Pb im Eisen ist der Fehler nicht größer als 0,003%. — *Arbeitsweise.* 5 g Probe in etwa 70 ml Wasser werden allmählich mit 70 ml Salpetersäure versetzt. Es wird zur Lösung erhitzt und zur Entfernung von Stickoxyden gekocht. Man überführt in die Elektrolysierzelle und verdünnt auf 750 ml. Bei 0,6—0,7 A wird 6 Std elektrolysiert. Die Platinnetzanode wird dann zum größten Teil aus der Lösung gehoben und noch unter Strom mit Wasser gewaschen; danach nimmt man rasch aus der Lösung heraus und schaltet den Strom ab. Man wäscht weiter mit Wasser, dann mit Äthanol und trocknet 20 min bei 190°C.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **9**, 131—137 (1957), Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. MARGOT ZIMMERMANN

Zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphor in Stahl und Kupferlegierungen teilen W. T. ELWELL und H. N. WILSON[1] mit, daß die früher angegebene Arbeitsvorschrift[2] bei Anwesenheit von mehr als 0,1% Arsen leicht zu Fehlanalysen führen kann. In solchen Fällen wird vor der Phosphorbestimmung eine Verflüchtigung des Arsens wie folgt eingeschaltet: Nach dem Lösen der Probe in Salzsäure-Salpetersäure dampft man zur Trockne ein, kühlt ab, versetzt mit 5 ml Salzsäure (D 1,18) sowie 5 ml Bromwasserstoffsäure (D 1,46—1,49) und erwärmt bis zur Auflösung des Rückstandes. Dann dampft man auf der Heizplatte zur Trockne ein, versetzt nach Erkalten mit 5 ml Perchlorsäure und verfährt weiter, wie in der Arbeitsvorschrift[2] angegeben worden ist. Bei einer Überprüfung von früher analysierten arsenarmen Proben nach der neuen Methode werden keine größeren Abweichungen als 0,002% Phosphor festgestellt.

[1] Analyst **82**, 453—454 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd., Kynoch Works, Witton, Birmingham und Billingham, Co., Durham (England). — [2] ELWELL, W. T., u. H. N. WILSON, Analyst **81**, 136 (1956); vgl. diese Z. **154**, 74 (1957).
H. GARSCHAGEN

Über die Weiterentwicklung lichtelektrischer colorimetrischer Verfahren bei der Bestimmung von Phosphor, Wolfram, Silicium, Nickel und Bor in Stählen, berichten E. PIPER und H. HAGEDORN[1]. Angeführt werden Vor- und Nachteile von colorimetrischen Verfahren im Vergleich zur Spektralanalyse, Probenvorbereitung, Lösen der Probe, Ersatz der Quecksilberdampflampe durch eine Glühlampe in Verwendung mit Interferenzfiltern sowie ausführliche Arbeitsvorschriften zur Bestimmung von *Phosphor als Molybdänblau* (Ascorbinsäure und Na_2SO_3 als Reduktionsmittel), *Wolfram mit KSCN* ($SnCl_2$ und $TiCl_3$ als Reduktionsmittel), *Nickel als Nickel(IV)-*

diacetyldioximverbindung (Brom als Oxydationsmittel). *Bor mit Carminsäure.* Einzelheiten sind dem mit 7 Abbildungen (Absorptions- und Eichkurven) versehenen Original zu entnehmen.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 373—377 (1957). Völklinger Hütte, Völklingen (Saar).
H. GARSCHAGEN

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Vanadium in Stahl und Eisen benutzt S. WAKAMATSU[1] die *Farbreaktion von V^V mit konz. Schwefelsäure.* Nach Aufschluß des Materials mit Perchlorsäure wird mit konz. Schwefelsäure versetzt und die gelbe Farbe bei 390 mμ gegen eine Kompensationslösung, welche in gleicher Weise aus reinem Eisen bereitet wurde, photometriert. Zur Vermeidung des Kompensationsverfahrens kann man vor der Farbreaktion eine Abtrennung des Eisens und anderer Legierungselemente mit Hilfe einer Quecksilberkathode vornehmen.

[1] Jap. Analyst **6**, 273—277 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Toto Seiko Co., Ltd. (Japan). H. GARSCHAGEN

Nach P. H. SCHOLES[1] eignet sich *zur photometrischen Bestimmung von Vanadium in Stahl* die *Farbreaktion mit Phosphorwolframsäure* besser als die mit 3,3'-Dimethylnaphthidin, obwohl letztere empfindlicher ist. Die Reproduzierbarkeit der nach der Naphthidinmethode erhaltenen Werte läßt jedoch zu wünschen übrig. Gegenüber der üblicherweise zur Vanadiumbestimmung herangezogenen Farbreaktion mit Wasserstoffperoxyd besitzt die Phosphorwolframsäuremethode den Vorteil einer 5mal größeren Empfindlichkeit. Chrom, Eisen und Molybdän veranlassen Störungen, die jedoch durch Kompensation bzw. Korrekturen eliminiert werden können. — *Arbeitsweise.* 0,5 g Probe werden in 25 ml Schwefel-Phosphorsäuremischung (150 ml konz. Phosphorsäure und 150 ml konz. Schwefelsäure werden mit Wasser zu 1 l verdünnt) gelöst, mit konz. Salpetersäure oxydiert und bis zum Rauchen eingedampft. Die erkaltete Lösung wird zu etwa 30 ml verdünnt, gegebenenfalls zur Lösung von Salzen erwärmt und in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt. 10 ml der Auffüllung werden in einem Becherglas aus einer Bürette mit soviel 0,01 n Kaliumpermanganatlösung versetzt, daß eine schwache Rötung 1 min bestehen bleibt. Man gibt 2 Tr. im Überschuß sowie 20 ml verd. Phosphorsäure (1 + 2) und 5,0 ml 0,25 m Natriumwolframatlösung zu. Nach Verdünnen auf 50 ml erhitzt man unter Zugabe von 2 Glasperlen vorsichtig 5 min zum Sieden (mit Uhrglas bedecken), füllt nach dem Abkühlen in einem 50 ml Meßkolben auf und photometriert nach 30 min unter Verwendung einer Quecksilberdampflampe und Ilford Nr. 601- und Calorex H 503-Filtern. Bei *wolframfreien* Stählen mißt man gegen eine Kompensationslösung, die aus weiteren 10 ml der Auffüllung in analogerweise wie die Probe, jedoch ohne Natriumwolframatzusatz bereitet wurde. Zwecks Ausschaltung der Farbreaktion von Eisen mit Natriumwolframat muß die Lichtabsorption, welche eine vanadiumfreie Eisenlösung (annähernd gleiche Eisenmengen wie in der Probe) ergibt, berücksichtigt werden. Die Eichkurve wird mit reinem Eisen, dem bekannte Mengen Vanadium zugesetzt werden, aufgestellt. — Bei *wolframhaltigen* Stählen verbietet sich die Anwendung eines Kompensationsverfahrens, da auch ohne Zugabe von Wolframatlösung eine Farbreaktion stattfinden würde. Man muß deshalb bei solchen Proben für Eisen und Chrom experimentell ermittelte Korrekturen anbringen. 1% Chrom täuscht 0,015% Vanadium vor. — Während Molybdängehalte unter 2% vernachlässigt werden können, muß man bei sehr genauen Analysen größere Mengen dieses Metalles ebenfalls durch eine Korrektur berücksichtigen. — 15 Beleganalysen an unterschiedlich legierten Stählen zeigen bei Vanadiumgehalten von 0,03—4,02% eine mittlere Abweichung von abs. 0,02%.

[1] Analyst **82**, 525—528 (1957). Brit. Iron & Steel Res. Assoc., Sheffield (England).
H. GARSCHAGEN

L. Erdey und K. Vigh[1] gründen die *permanganometrische Vanadiumbestimmung in Ferrovanadin* auf die Beobachtung, daß Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung Vanadium(V) glatt zu Vanadium(IV) reduziert. Der Nitritüberschuß kann mit Harnstoff leicht entfernt werden. - *Ausführung.* Man löst 0,25 g feingepulvertes Ferrovanadin in einem 500 ml-Kjeldahl-Kolben in 50 ml Schwefelsäure (1 + 1) und 20 ml Salpetersäure (1 + 3) und dampft bis zum Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe ein. Man verdünnt die abgekühlte Lösung auf 200 ml, versetzt mit 1 g Natriumnitrit, schüttelt kräftig und gibt nach 10 min 1,5 g Harnstoff zu. Die auf 60—70°C erwärmte Lösung wird nun mit 0,1n Kaliumpermanganatlösung titriert.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **11**, 73—83 (1957). Techn. Univ. Budapest.
J. Plank

N. V. Chimčenko[1] gibt einen Überblick über die *Farbdefektoskopie*, bei der eine Farbflüssigkeit (z. B. 80% Kerosin, 15% Transformatorenöl, 5% Terpentin und 10 g „Sudan III"-Farbstoff je Liter) auf die Oberfläche des Werkstückes gestrichen wird. Man läßt 10—15 min einwirken, wobei die Farbe in die Poren und schadhaften Stellen eindringt. Dann wäscht man die Flüssigkeit mit einer 5%igen Na_2CO_3-Lösung ab und reibt die Oberfläche trocken. Mit einem Zerstäuber bringt man nun eine feine Schicht Kaolin (600—700 g Kaolin auf 1 l Wasser) auf die Oberfläche und trocknet an warmer Luft zur Entfernung der Farbflüssigkeit aus den Schadenstellen. Hierbei färbt sich das Kaolin an den schadhaften Stellen rot und bildet diese genau ab. Man läßt trocknen und beobachtet die Oberfläche nach 3—5 min und nach 20—30 min; erst bei der zweiten Betrachtung zeigen sich die feineren Risse.

Nach S. J. Kalašnikov und N. P. Kičin[2] wird die Methode empfindlicher, wenn man über die rote Farbe noch eine weiße streicht; es lassen sich dann noch Risse von 0,012—0,014 mm Tiefe erkennen. Folgende Farblösungen werden empfohlen: Rote Farbe: 95 ml Benzol, 5 ml Öl MK-8, 1 g Farbstoff „Sudan IV" auf 100 ml Mischung, Verwendung bei Temperaturen über + 5° C; oder 80 ml Heizöl T-1 (TC-1, T-2), 20 ml Benzol, 1 g Sudan IV auf 100 ml Lösung. Weiße Farbe: 70 ml Kollodiumlösung in Äther-Alkohol (4 Gew.-Teile Kollodium, 76 T. Äther, 20 T. Alkohol), 10 ml Aceton, 20 ml Benzol, 5 g Zinkweiß M-O auf 100 ml Mischung, oder 60 ml Kollodium in Aceton oder RDW (4 Gew.-Teile Kollodium in 96 T. Aceton), 40 ml Benzol, 5 g Zinkweiß M-O auf 100 g Flüssigkeit.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 803—806 (1957) [Russisch]. Allunion-Wiss. Forsch.- und Konstruktionsinst. f. d. chem. Maschinenbau. — [2] Zavodskaja Laborat. **23**, 806—808 (1957) [Russisch].
W. Böhm

Eine Schnellmethode zur Analyse von Magnetit und Ilmenit beschreiben I. Iwasaki, T. Katsura, M. Yoshida und T. Tarutani[1]. *Arbeitsweise.* 0,1 g der Probe löst man in 1 ml Flußsäure und 20 ml Schwefelsäure (1:1) und titriert mit 0,05 n $KMnO_4$-Lösung das zweiwertige Eisen. Dann reduziert man mit Zinkamalgam und titriert wieder mit Permanganat, wobei man Gesamteisen und Titan erhält. Anschließend reduziert man abermals mit 2%igem Zinkamalgam und titriert Titan mit einer Eisen(III)-salzlösung nach Zugabe von 7 ml einer 30%igen KSCN-Lösung als Indicator. SiO_2 bestimmt man colorimetrisch, ebenso dürfte es möglich sein, Mangan nach Aufschluß mit Flußsäure und Schwefelsäure und Zugabe von Borsäure colorimetrisch zu ermitteln. Auch Vanadium kann bestimmt werden.

[1] Jap. Analyst **6**, 211—215 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Inst. Technol., Tokyo (Japan).
G. Denk

Bestimmung von Calciumspuren in Alkalichloridkristallen. Beim Studium von Lumineszenzerscheinungen werden Alkalichloridkristallen Hundertstel Prozente und weniger Calciumion zugesetzt. Diese Spuren lassen sich nach J. Trnka[1] bestimmen, indem man Zinkkomplexonat in ammoniakalischer Lösung zusetzt und die frei gewordenen Zinkionen, die den Calciumionen äquivalent sind, polarographiert. Der große Überschuß an NaCl (KCl) in der Probe wirkt dabei störend. Man entfernt ihn mit konz. Salzsäure. — *Ausführung.* Man löst 1 g Kristall in 3 ml Wasser, versetzt mit 10 ml 36,5%iger Salzsäure, kühlt auf 0° C und zentrifugiert. Das abgeschiedene Natriumchlorid wird zweimal mit je 2 ml wasserfreiem Alkohol von 0° C gemischt und wieder zentrifugiert. Die vereinigten salzsauren und alkoholischen Lösungen werden zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 4 ml 4 n Ammoniak gelöst. Nach Zugabe von 1 ml Zinkkomplexonatlösung (0,01 m Zinknitratlösung mit etwas weniger als der äquivalenten Menge 0,1 m Dinatriumäthylendiamintetraacetatlösung versetzt) und Gelatine wird polarographiert. Zur Auswertung stellt man Eichkurven unter genau den gleichen Bedingungen mit Ca $(NO_3)_2$-Lösungen von bekanntem Gehalt her. — Nach diesem Verfahren lassen sich im NaCl-Kristall Gehalte von $3 \cdot 10^{-5}$ m bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Calcium mit weniger als 10% Fehler bestimmen.

[1] Chem. Listy **51**, 1378 (1957). [Tschechisch]. Inst. techn. Phys., Akad. Wiss. Prag (ČSR). A. Kurtenacker

Eine Bestimmungsmethode von Kohlenstoff in Brom, der darin häufig als Halogenkohlenwasserstoff, wie Chloroform, Bromdichlormethan oder Bromoform, enthalten ist, beschreiben M. Codell und G. Norwitz[1]. Zur *Durchführung* wird die Probe mit Sauerstoff, der zunächst zur Reinigung über 600° C heißes Kupferoxyd und anschließend über Ascarit und Anhydron geführt wird, gemischt und durch ein 1000° C heißes Glasrohr geleitet, wobei die Kohlenstoffverbindungen zu CO_2 verbrannt werden. Anschließend wird das Brom in drei mit Trockeneis gekühlten Fallen ausgefroren und das mit Kupfersulfat, Mangandioxyd und Anhydron gereinigte Kohlendioxyd mit Ascarit aufgefangen und so gewogen. — Zur Darstellung des *Kupfersulfatreagenses*, welches Spuren von Br_2 und HBr absorbiert, löst man 200 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 500 ml heißem Wasser, gibt etwa 250 g Asbest, der bei 1000° C geglüht worden ist, hinzu, dampft zur Trockne ein und trocknet über Nacht bei 200° C.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 967—969 (1957). Pitman-Dunn Labs., Philadelphia, Pa. (USA). G. Denk

Zur Bestimmung von Glykolat in roher Carboxymethylcellulose extrahiert man nach M. Easterwood[1] mit warmem 80%igem Alkohol und mißt die mit Chromotropsäure entstehende Farbe. — *Ausführung.* Man wäscht die Probe (3 g) mit 80%igem Alkohol von 50—70° C bis zur Chloridfreiheit aus (200—600 ml in 30—50 ml-Anteilen), verdünnt auf einen Glykolatgehalt zwischen 0,04 und 0,08 mg/ml, pipettiert 1 ml Extrakt in einen 25 ml-Meßkolben, fügt 0,5 ml frisch hergestelltes Chromotropsäurereagens (5%ige Lösung des Dinatriumsalzes der 4,5-Dihydroxynaphthalin-2,7-disulfosäure in Wasser) und 20 ml konz. Schwefelsäure hinzu und stellt 30 min in ein siedendes Wasserbad. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit konz. Schwefelsäure auf genau 25 ml und mißt die Absorption bei 570 mμ. Parallel dazu setzt man zur Aufstellung einer Eichkurve Kölbchen mit 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 und 1,0 ml einer Standardlösung mit 0,1 mg Glykolsäure/ml an unter Ergänzung des an 1 ml fehlenden Volumens mit Wasser. Das Beersche Gesetz wird von 0,01—0,1 mg/ml befolgt. - Die gewöhnlichen Verunreinigungen der Natriumcarboxymethylcellulose, wie Kochsalz, Essigsäure, Oxalsäure, Mono- und Dichloressigsäure und alkalilösliche Cellulosebestandteile, stören die Reaktion nicht.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 981—982 (1957). Buckeye Cellulose Corp., Memphis, Tenn. (USA). F. Neumann

Die Ungesättigtheit (— Gehalt an C=C-Bindungen) von Butylkautschuk war bisher mit den bekannten chemischen Methoden (Halogenaddition, Ozonisierung) nicht sicher zu ermitteln. L. R. McNall und L. T. Eby[1] prüfen diese Methoden an Kopolymerisaten von Isobutylen mit ^{14}C-markiertem Isopren, bei denen sich die Zahl der Doppelbindungen aus der ^{14}C-Aktivität unter den Annahmen berechnen läßt, daß von jedem eingebauten Isoprenmolekül eine Doppelbindung übrigbleibt, daß in löslichen Butylpolymeren keine Vernetzungen und daß ungesättigte Endgruppen nur in verschwindend geringer Zahl auftreten. Es zeigt sich, daß bei den chemischen Verfahren nicht alle Doppelbindungen reagieren und daß vor allem bei der Ozonisierung der Anteil der erfaßbaren Doppelbindungen bei verschiedenen Präparaten stark streut. Ziemlich gleichmäßige Werte, und zwar eine Erfassung von durchschnittlich 87%, liefert die Jod-Quecksilberacetat-Methode von S. G. Gallo, H. K. Wiese und J. F. Nelson[2], deren Benutzung daher mit dem Korrekturfaktor 1:0,87 = 1,15 empfohlen wird.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 951—954 (1957). Esso Research and Engineering Co., Linden, N. J. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem. **40**, 1277 (1948); vgl. dazu L. L. Currie, diese Z. **143**, 150 (1954). F. Neumann

ε-Caprolactam. *Ein Verfahren zur Bestimmung mit Kaliumwismutjodid* haben J. Franc und J. Knížek[1] ausgearbeitet. ε-Caprolactam bildet mit Kaliumwismutjodid eine rubinrote Fällung von $[(C_6H_{11}NO)H]_2BiJ_4$, das überschüssige Wismut wird komplexometrisch bestimmt. Die $KBiJ_4$-Lösung wird hergestellt durch Lösen von 58,25 g Bi_2O_3 in 100 ml konz. Salzsäure, Eindampfen bis fast zur Trockne, Lösen des Rückstandes in etwa 500 ml Wasser, das 500 g KJ enthält, Ansäuern der entstandenen Lösung mit 5 ml konz. Salzsäure und Auffüllen auf 1000 ml. — *Ausführung*: Zu 0,15—1,5 g ε-Caprolactam gibt man 50 ml Wasser, 25 ml 0,25 n $KBiJ_4$-Lösung, rührt, fügt 10 ml konz. Salzsäure zu, rührt wieder, füllt mit Wasser auf 100 ml auf, beläßt 3 Std im Thermostaten bei 20° C ± 0,1° und filtriert. 10 ml des Filtrates versetzt man mit 10 ml Pufferlösung p_H 4,5 (150 g krist. Natriumacetat + 150 ml Eisessig in 500 ml), 2 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung und 10 ml Wasser und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur Entfärbung der gelben Lösung, der man vor dem Titrationsende 3 ml 20%ige KJ-Lösung zugibt. Aus Bestimmungen mit Standardlösungen (0,1—1,8 g ε-Caprolactam/100 ml) wird eine Eichkurve aufgestellt. Geringere Mengen als 0,1 g/100 ml Caprolactam ergeben keine Fällung mehr. Die Standardabweichungen der Einzelbestimmung betragen ± 0,95%, der maximale Fehler übersteigt nicht ± 2%. Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung von Methyl-ε-caprolactam, ferner zur Bestimmung von ε-Caprolactam neben ε-Aminocapronsäure und ähnlichen.

[1] Chem. Listy **51**, 72—75 (1957) [Tschechisch]. Forsch. Inst. organ. Synthesen Pardubice-Rybitví (ČSR). O. Pollak v. Emhofen

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von ε-Caprolactam in dem Polymeren gründen P. Čefelín und E. Šittler[1] auf die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Zur raschen Mineralisierung der Probe nach dem Kjeldahl-Verfahren eignet sich nur das aus Selen, Vanadinsäure und Kaliumsulfat bestehende Katalysatorgemisch. Das von den Verff. ausgearbeitete Verfahren ist genauer als die bisher benutzte gravimetrische Methode, die auf der Abscheidung und Wägung des Polymeren beruht. — *Bestimmung von ε-Caprolactam in wäßriger Lösung.* Für Serienuntersuchungen stellt man eine wäßrige Stammlösung mit 1,2 g ε-Caprolactam im Liter her. Man erhitzt 25 ml dieser Lösung im Kjeldahl-Kolben mit 10 ml konz. Schwefelsäure bis zum ersten Auftreten der weißen Schwefelssäurenebel, kühlt sofort, versetzt mit 3 g Katalysatorgemisch (90 T. K_2SO_4 + 5 T. V_2O_5 + 2 T.

schwarzes Selen) und erhitzt noch 30 min über der halbleuchtenden, 50—60 mm hohen Flamme eines Teclubrenners (13,2 mm ⌀ des Brennerrohres, 4 cm vom Drahtnetz entfernt). Nach dem Abkühlen destilliert man die Lösung wie üblich im Parnas-Wagner-Apparat, fängt das Destillat in 50 ml 0,01 n Schwefelsäure auf und titriert den Säureüberschuß mit 0,01 n NaOH-Lösung gegen den Mischindicator aus Methylenblau und Methylrot zurück. Ein Blindwert der Reagentien ist zu berücksichtigen. — *Bestimmung von ε-Caprolactam im Polymeren.* Man stellt eine Stammlösung her durch Auflösen von 7,50665 g Polymerem in 210,5 ml konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung unter ständigem Rühren und Kühlen (unter 30° C) mit 1002,15 ml Wasser. Aus 40 ml dieser Stammlösung scheidet man das Polymere durch Zutropfen von 75 ml Wasser ab, filtriert, wäscht 3 mal mit heißem Wasser und verfährt mit dem Filtrat wie oben angegeben. (Der Niederschlag kann nach dem Trocknen bei 60° C und 20 mm Hg gewogen werden.)

[1] Chem. Listy **51**, 1320—1322 (1957) [Tschechisch]. Chem.-techn. Hochsch. Prag.
A. Kurtenacker

Ein empfindliches Reagens zum Nachweis von Phosgen ist nach H. F. Liddell[1] ein Gemisch aus *p-Dimethylaminobenzaldehyd (I)* und *N-Äthyl-N-2-hydroxyläthylanilin (II)*, welches bei Gegenwart dieses Gases seine Farbe von weiß nach hellblau ändert. Gegenüber dem üblichen Nachweis mit Diphenylamin und *I* hat das neue Reagens die Vorteile, daß die Farbänderung deutlicher ist und Dämpfe von Mineralsäuren nicht stören. Der Nachweis wird am besten mit einem trockenen Reagenspapier ausgeführt. Zu seiner Darstellung wird ein Filtrierpapier (Whatman Nr. 1) mit einer Lösung von 1,68 g *II*, 0,75 g *I* und 2,5 ml Diäthylphthalat in 25 ml Äthanol, Aceton oder Chloroform getränkt und trocknen gelassen. Werden durch dieses Papier 500 ml Luft mit 1 μg $COCl_2$/l hindurchgepumpt, so entsteht eine deutliche Blaufärbung. Die Reagenslösung ist im Dunkeln mehrere Monate haltbar, das Reagenspapier sollte jedoch stets frisch bereitet werden.

[1] Analyst **82**, 375 (1957). Chem. Defence Exp. Establ. Porton, Wilts. (England).
G. Denk

Zur Erfassung kleiner Mengen von Chlor aus Rückständen von Pflanzenschutzmitteln (DDT u. BHC) auf Gemüsen empfiehlt das *Analytical Methods Committee*[1] die chromatographische Abtrennung, Reduktion mit metallischem Natrium in Isopropanol nach Stepanow und Bestimmung des Chlors mit Quecksilberoxycyanid. — *Arbeitsweise.* Die *chromatographische Abtrennung* erfolgt auf einer mit Leichtbenzin (Kp 40—60° C) getränkten Aluminiumoxydsäule von 17 mm Durchmesser, 20 cm Länge und 8 g Füllgewicht. Eluiert wird 4 mal mit je 10 ml einer Mischung von 4 Teilen Leichtbenzin und einem Teil Benzol. Das Eluat wird auf 10 ml eingedampft und durch Silicagel und ein Baumwollefilter klar und farblos filtriert. Zur *Reduktion* wird das Filtrat zur Trockne bei 40° C eingedampft, der Rückstand mit 4 ml Isopropanol aufgenommen, mit 0,3 g Natrium versetzt und am Rückflußkühler eine halbe Stunde gekocht. Das überschüssige Natrium wird sodann mit 2 ml wäßrigem Isopropanol (1:1) zerstört. Man läßt abkühlen und spült den Kühler mit 5 ml Wasser. Dann wird mit verdünnter Sapetersäure (1:2) angesäuert, auf 25 ml mit Wasser aufgefüllt, mit 10 ml Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Phase abgetrennt. Der Äther wird mit 10 ml Wasser ausgewaschen und der gesamte wäßrige Extrakt mit 5 Tropfen Wasserstoffperoxyd (20%ig) zur Oxydation der Sulfide behandelt. Man macht mit 5%iger Kalilauge gegen Phenolphthalein alkalisch und verdünnt auf 50 ml. Ein aliquoter Teil wird mit 0,01 n Schwefelsäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein angesäuert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Man säuert mit 0,01 n Schwefelsäure an

(Methylrot), vertreibt durch Sieden das Kohlendioxyd und verdampft bis auf 5 ml. Zur Bestimmung des Chlors wird mit 0,01 n Kalilauge gerade alkalisch gemacht und mit 0,02 n oder 0,04 n Schwefelsäure zunächst bis zur schwach violetten Färbung, und nach Zugabe von 0,5 ml Quecksilberoxycyanidlösunge (4 g auf 100 ml Wasser) zu Ende titriert. Die Titration wird durch einen Blindwert korrigiert, und der Chlorwert auf Grund der Titration einer Standardreihe von 0, 5, 10, 20, 30, 40 und 50 ml einer 0,0002 n Kaliumchloridlösung abgelesen. Die Farbe des Indicators Methylrot kann mit Schwefelsäure auf Blaßrot eingestellt werden. Testlösung, Probe und Blindwert werden dann auf diese Farbe titriert. Vergleichende Analysen ergeben, daß die Methode bei Chlorrückständen von DDT zufriedenstellend arbeitet. Es ist noch unbekannt, wie sich die Methode bei anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen verhält.

[1] Analyst **82**, 378—382 (1957). W. Grütz

Zur fluorimetrischen Bestimmung von freiem Cyanwasserstoff in Äthyldimethylphosphoramidocyanid (Tabun) leiten J. S. Hanker, R. M. Gamson und H. Klapper[1] das Gasgemisch durch Diäthylphthalat und absorbieren anschließend die Blausäure mit Kalilauge. Das Cyanid wird dann mit Chloramin T in CNCl übergeführt, welches mit Nicotinamid zu einer Verbindung reagiert, die im UV-Licht blau fluoresciert. Die Intensität der Fluorescenz gehorcht annähernd dem Beerschen Gesetz. — *Ausführung.* Man leitet das Gasgemisch mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,5 l/min zunächst durch zwei Waschflaschen mit je 10 ml Diäthylphthalat und anschließend durch zwei Waschflaschen mit je 2 ml 0,5 n Kalilauge. Nach beendeter Absorption gießt man die KOH-Lösungen in einen 25 ml-Meßzylinder, spült mit je 1 ml Wasser nach, fügt 4 ml 2 n $KHCO_3$-Lösung, 2 ml 25%ige wäßrige Nicotinamidlösung und 1 ml 10%ige wäßrige Chloramin T-Lösung hinzu und verdünnt auf 20 ml. Dann bringt man die Lösung in die Photozelle, gibt nach 3 min 4 ml 6 n Kalilauge hinzu, bestrahlt mit UV-Licht und beobachtet das Galvanometer, bis nach etwa 45 sec das Maximum der Absorption erreicht ist. Die Werte erhält man aus einer Eichkurve. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt und in Abzug gebracht. — Durch Hydrolyse des Gasgemisches mit 0,5 n Kalilauge kann auf die gleiche Weise das Gesamtcyanid bestimmt werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 879—881 (1957). Army Chemical Center, Md. (USA). G. Denk

Zur Analyse von Alkoxysulfaten, deren Alkoxyreste Kettenlängen von mehr als 10 C-Atomen besitzen, haben J.-A. Gautier und J. Renault[1] ein neues schnelles und genaues Verfahren ausgearbeitet. Es beruht auf der Fällung von Nickeltetramminalkoylsulfaten von der allgemeinen Formel $(ROSO_3)_2Ni(NH_3)_4$, welche zwar bei Alkylketten bis zu 10 C-Atomen noch zu sehr löslich, darüber aber ausreichend schwerlöslich sind. Durch komplexometrische Rücktitration des bei der Fällung angewandten Nickelüberschusses kann man das Alkoxysulfat quantitativ bestimmen, während die Wägung des Niederschlages dasselbe und außerdem die durchschnittliche Kettenlänge der Alkylreste zu ermitteln gestattet. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,001 Mol Alkalialkoxysulfat unter Erwärmen in 25 ml Wasser, fügt vor dem völligen Erkalten 5 ml 0,2 molare Nickelchloridlösung (= 100% Überschuß) und 10 ml 10 n Ammoniak hinzu, kühlt in fließendem Wasser vollends ab und verdünnt mit 10 n Ammoniak auf 50 ml. Nach 10 min filtriert man, verdünnt 40 ml Filtrat mit 160 ml Wasser, gibt 5—6 Tropfen gesättigte wäßrige Murexidlösung hinzu und titriert mit einer 0,1 m Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat bis zum Umschlag von Gelb nach Rosaviolett. — Zur gravimetrischen Bestimmung wäscht man den Niederschlag auf dem Filter mit einer gesättigten Lösung des

Nickeltetramminalkoylsulfates in 10 n Ammoniak bis zur Chloridfreiheit und trocknet ihn bei 35° C bis zur Gewichtskonstanz (Dauer 24—48 Std). — Der relative Fehler beider Methoden beträgt bei Alkylketten von 10 C-Atomen 3%, bei längeren Ketten 1%. — Häufige Beimengungen von synthetischen Waschmitteln, wie Natrium- oder Ammoniumchlorid oder -sulfat oder Triäthanolamin, stören nicht.

[1] Chim. analytique **39**, 189—192 (1957). F. NEUMANN

Zur quantitativen Bestimmung von solchen nichtionischen Netzmitteln, welche außer den meist üblichen Polyäthylenoxydketten noch aromatische Kerne enthalten [z. B. Triton X-100 (Rohm und Haas)], benutzt J. C. GRIFFITH[1] die Ultraviolettabsorption bei 278 mμ. Bei 10 cm Schichtdicke kann man so noch 0,005 g Netzmittel in 100 ml wäßriger Lösung messen. Das Verfahren ist vorzugsweise auf reine Lösungen beschränkt, weil andere in der Nähe von 278 mμ absorbierende Substanzen selbstverständlich stören.

[1] Chem. and Ind. **1957**, 1041—1042. Univ. of Technol., Sydney (Australien).
F. NEUMANN

Bei der colorimetrischen Bestimmung von Mangan in pflanzlichem Material mit Formaldoxim werden nach E. G. BRADFIELD[1] die Störungen von Fe, Cu, Ni und Co durch zweistündiges Erhitzen der Lösung auf 65° C, wobei die Formaldoximkomplexe dieser Elemente zersetzt werden, ausgeschaltet. Die Ausfällung von Calcium- und anderen Phosphaten wird durch Trinatrium-N-hydroxyäthyläthylendiamintriacetat (I) verhindert. — *Ausführung.* 1 g der bei 105° C getrockneten Probe schließt man mit 25 ml konz. Salpetersäure auf, fügt 2,5 ml 60%ige Perchlorsäure hinzu und erhitzt weiter, bis weiße Nebel entweichen. Ist die Lösung noch nicht farblos, so gibt man nochmal 5 ml Salpetersäure hinzu und raucht ab. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 25 ml Wasser, kocht auf, filtriert und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Einen aliquoten Teil davon mit 10—50 μg Mn verdünnt man in einem 50 ml-Meßkolben auf etwa 30 ml, versetzt mit 5 ml einer 10%igen Lösung von I in 100 ml Wasser, neutralisiert mit 10%iger Natronlauge (p_H-Papier), gibt 1 ml Formaldoximlösung (siehe unten) und gleich anschließend 2 ml Natronlauge hinzu und erhitzt die Lösung 2 Std auf 65° C. Dann läßt man erkalten, verdünnt zur Marke und mißt die Extinktion bei 450 mμ in einer 4 cm-Zelle. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve; mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. Die Abweichungen betragen 1,2%, bei geringen Konzentrationen 2,3%. — Zur Darstellung des *Formaldoximreagenses* löst man 20 g Paraformaldehyd und 55 g Hydroxylammoniumsulfat in kochendem Wasser und verdünnt auf 100 ml. Vor dem Gebrauch wird diese Lösung auf das Zehnfache verdünnt.

[1] Analyst **82**, 254—257 (1957). Res. Station, Long Ashton, Bristol (England).
G. DENK

Eine scharfe Trennung der Aglucone in Gerbstoffen erzielt man nach W. GRASSMANN, H. ENDRES, W. PAUCKNER und H. MATHES[1] durch Chromatographie an Polyamidpulver. Um beispielsweise 6 g Aglucongemisch aus dem Essigesterextrakt von Fichtenrinde zu trennen, füllt man in ein 6 cm weites Rohr 220 g Perlonpulver „feinst", Maschenweite 0,2 mm (Din 30), nach 2—3stündigem Quellen in Wasser (Füllhöhe etwa 35 cm), gibt die Substanz, in 30 ml Wasser-Methanol (1:1) gelöst, auf die Säule und eluiert kontinuierlich mit Wasser-Methanolmischungen steigenden Methanolgehaltes, nämlich im Verhältnis 1:1 (900 ml), 3:7 (3000 ml), 1:4 (1500 ml) und zuletzt mit reinem Methanol (500 ml). Die Tropfgeschwindigkeit beträgt 160 ml/Std. Danach noch in der Säule verbliebene braune Substanz

löst man mit 0,1 n Natronlauge heraus. Das Eluat fängt man in Fraktionen von je 40 ml auf, prüft je 0,1 ml davon mittels der Nitritreaktion und bestimmt den Gerbstoffgehalt colorimetrisch nach F. Vorsatz[2].

[1] Chem. Ber. **90**, 1125—1128 (1957). Max-Planck-Inst. f. Eiweiß- u. Lederforschung, München. — [2] Collegium (Darmstadt) **1942**, 424; vgl. auch H. Batzer, Leder **2**, 169 (1951). F. Neumann

4. Analyse von biologischem Material

Blut. D. G. Nathan und F. L. Rodkey[1] berichten über eine *Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Ammoniak im Blut.* Sie beruht auf der Mikrodiffusion von Ammoniak und seiner Bestimmung mit der Ninhydrinreaktion, die um ein Vielfaches empfindlicher ist als die Reaktion nach Nessler. — *Ausführung.* Alle Reagentien müssen mit ammoniakfreiem Wasser angesetzt werden. In ein graduiertes Zentrifugenglas von 12 ml pipettiert man 3 ml 20%ige Trichloressigsäure, verschließt mit einem Gummistopfen und kühlt im Eisbad. Mit einer trockenen Spritze entnimmt man ohne Stase ~ 3 ml Blut (2,8—3,5 ml), gibt es unmittelbar in die gekühlte Trichloressigsäure, schüttelt 30 sec kräftig und beläßt bis zur Verarbeitung im Eisbad. Nach intensivem Schütteln zentrifugiert man sofort 10 min bei 2500 U/min (1000 × g) und ermittelt das Gesamtvolumen und das Volumen des Niederschlags. Man dekantiert den klaren Überstand und setzt davon 2—3 Proben an. Je 1,0 ml gibt man in eine „Penicillin"-Flasche von 3 cm Durchmesser, 6 cm Höhe und mit einem 12 mm weiten Hals. Die Flasche kann mit einem Gummistopfen, der einen abgerundeten und 15 mm über dem Boden endenden Glasstab trägt, verschlossen werden. Diesen Glasstab befeuchtet man mit 1 Tropfen 1 m Citronensäurelösung, verteilt ihn zu einem dünnen Film und schüttelt den Überschuß ab. Dann setzt man aus einer Bürette 1 ml gesättigte Kaliumcarbonatlösung ohne zu mischen zu und verschließt die Flasche schnell. Blindproben mit 1 ml Wasser statt Probe und Standardproben mit 1 ml Ammoniumsulfatlösung, die 1 μg NH_3-Stickstoff enthält (siehe unten), werden gleichzeitig angesetzt. Die Ansätze werden auf einem Rotor nach D. Seligson und H. Seligson[2] 30 min bei 10—12 U/min gemischt. Bei allen Operationen muß Sorge getragen werden, daß Flascheninhalt und Glasstab sich nicht berühren. Danach bringt man den Glasstab (mit Gummistopfen) in ein Pyrex-Reagensglas, das bei 5 und 10 ml markiert ist, und spült ihn mit 2 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen Ninhydrinlösung nach S. Moore und W. H. Stein[3], die täglich frisch angesetzt werden muß, und 0,2 m Citratpuffer (p_H 5,0) nach den gleichen Autoren. Die mit Aluminiumfolie verschlossenen Gläser setzt man 30 min in ein heftig siedendes Wasserbad; dabei sollen die Gläser zu $^2/_3$ im Wasser stehen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur füllt man mit 50%igem Äthanol bis 10 ml auf, verschließt mit „Parafilm", mischt durch Umkehren und mißt bei 560 mμ. — Berechnung: $(NH_3\text{-}N)_{B1} = (NH_3\text{-}N)_F\,(V_t - 0{,}10\,V_p)/(V_t - V_{tca})$. V_t = Gesamtvolumen im Zentrifugenglas (Überstand + Niederschlag); V_p = Niederschlagvolumen; V_{tca} = Volumen der benutzten Trichloressigsäure; $(NH_3\text{-}N)_F$ = Ammoniakkonzentration im Überstand in μg NH_3-N/ml; $(NH_3\text{-}N)_{B1}$ = Ammoniakkonzentration im Blut in μg NH_3-N/ml. Im normalen Venenblut des nüchternen Menschen finden sich 0,77 ± 0,28 μg NH_3-N/ml. — Ammoniumsulfatstandardlösung enthält 0,472 g Ammoniumsulfat/l (100 μg NH_3-N/ml), sie wird zum Gebrauch täglich auf 1 μg NH_3-N/ml verdünnt.

[1] J. Lab. clin. Med. **49**, 779—785 (1957). Harvard Med. School, Boston, Mass. — [2] J. Lab. clin. Med. **38**, 324 (1951); vgl. diese Z. **135**, 381/382 (1952). — [3] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 206 (1952). E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Blut empfehlen A. G. Dembo und S. B. Tichvinskij[1] das Bestimmungsverfahren von P. F. Scholander und F. J. W. Roughton[2], das sie unter Einführung einiger Verbesserungen und Vereinfachungen ausführlich beschreiben. Sie ziehen dieses Mikroverfahren jenem von D. D. van Slyke vor. Erforderlich sind 0,1 ml Blut; die Untersuchung dauert 5—8 min. Die Übereinstimmung bei Parallelbestimmungen beträgt in der Hälfte der Wiederholungen unter 1%, größere Abweichungen sind nur bei geringem O_2-Gehalt zu beobachten (4—5%). Nach einem ähnlichen Verfahren kann auch der O_2-Gehalt in der Luft hinreichend genau bestimmt werden.

V. A. Kropačev[3] schlägt einige Abänderungen zum Arbeiten nach diesem Mikroverfahren vor, nämlich engere Meßcapillare, größere Spritze, kein Entgasen der Reagentien, Chlorvinylmuffe statt Gummimuffe u. a. Durch diese Maßnahmen werden die mittleren Fehler auf etwa 1% herabgesetzt.

[1] Laborat. Delo **3**, 3—8 (1957) [Russisch]. Inst. physische Kultur, Leningrad. — [2] J. ind. Hyg. Toxicol. **24**, 218 (1942); J. biol. Chemistry **148**, 551 (1943); vgl. dazu T. Dalhamn; vgl. diese Z. **139**, 459 (1953). — [3] Laborat. Delo **3**, 9—11 (1957) [Russisch]. Botkin-Klinik, Moskau. A. v. Wilpert

Zur photometrischen Hämoglobinbestimmung verwenden V. V. Popov und B. A. Sobčuk[1] Lösungen von 6 ml Blut in 0,1 n Salzsäure im Verhältnis 1:400 (Photometer „FM") oder 3 ml Blut in 0,1 n Salzsäure im Verhältnis 1:200 (Pulfrich-Photometer). Die Farbintensität des dabei entstehenden salzsauren Hämins oder Chlorhämins wird bei 430 mμ gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist bei der genannten Wellenlänge erfüllt. Die Bestimmung wird 15 min nach Herstellung der Lösung durchgeführt; die Absorption bleibt 6 Std konstant. Die Fehler betragen $\pm 2\%$, die Werte sind auf $\pm 1\%$ reproduzierbar. Eine Anweisung zur Berechnung der Meßergebnisse wird gegeben.

[1] Laborat. Delo **3**, 19—20 (1957) [Russisch]. Medizin. Inst., Lwow-Lemberg. A. v. Wilpert

Bestimmung von Cholesterin im Serum. A. A. Henly[1] empfiehlt eine Modifikation der Methode von A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle[2]. Die Farbreaktion ist bei der modifizierten Methode spezifischer, da Bilirubin nicht mehr stört. Außerdem wird eine beständige Eisen(III)-lösung verwendet. — *Ausführung.* 0,1 ml Serum oder Plasma werden in einem Schliffzentrifugenglas zu 10 ml einer Lösung von 0,05% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in reinem Eisessig pipettiert. Nach kräftigem Schütteln wird 10—15 min (oder über Nacht) stehen gelassen und dann zentrifugiert. 5 ml der klaren überstehenden Lösung kommen in ein Schliffreagensglas, werden mit 3 ml konz. Schwefelsäure versetzt und bei verschlossenem Glas gut durchgeschüttelt. Nach Lüftung des Stopfens läßt man noch 20—30 min stehen und mißt dann in einem Spektrophotometer bei 560 mμ oder in einem einfachen Colorimeter mit einem Ilford-Filter Nr. 626. Es empfiehlt sich, immer einen Standardwert und Reagentienleerwerte mitzumessen. *Standardwert*: Eine Cholesterinlösung in Eisessig (1 mg/ml) wird 1 auf 25 mit dem $FeCl_3$-Eisessig-Reagens verdünnt und wie oben behandelt.

[1] Analyst **82**, 286—287 (1957). Little Bromwich gen. Hosp., Birmingham (Engl.). — [2] J. Lab. clin. Med. **41**, 486 (1953); vgl. diese Z. **148**, 70 (1955/56). H. Pelzer

J. J. Carr und I. J. Drekter[1] berichten über eine *einfache und schnelle Methode zur Extraktion und Bestimmung von Gesamtcholesterin im Serum* ohne Verseifung. Die Vereinfachung der Methode besteht darin, daß zur Enteiweißung, Extraktion

und Farbstoffentwicklung das gleiche Reagensgemisch, Eisessig/Essigsäureanhydrid, benutzt wird. Dieses Gemisch hat außerdem den Vorzug, sowohl mit freiem Cholesterin wie mit seinen Estern gleich intensive Liebermann-Burchard-Reaktion zu geben (je Mol Cholesterin), so daß sich eine Verseifung erübrigt. In Chloroform geben die Ester eine stärkere Farbreaktion. — *Ausführung.* Für den Probenansatz und den *Serum*blindansatz pipettiert man je 0,2 ml Serum in 2 dickwandige 125×16 mm-Reagensgläser, setzt 0,8 ml Eisessig zu, mischt vorsichtig und läßt 1—2 min stehen. Der *Reagens*blindansatz besteht aus 0,8 ml Eisessig und 0,2 ml Wasser, der *Standard*ansatz aus 0,2 ml Cholesterinstandard (200 mg unkrist. Cholesterin mit Eisessig auf 100 ml aufgefüllt), 0,6 ml Eisessig und 0,2 ml Wasser; er muß für jede Bestimmungsserie neu angesetzt werden. Man läßt zweckmäßig zwei Standardansätze mitlaufen. Sämtliche Ansätze mischt man vorsichtig mit 4 ml Essigsäureanhydrid, das in die Flüssigkeit, ohne an der Wand herunterzulaufen, gegeben wird. Die serumhaltigen Proben mit der eingetretenen Eiweißfällung werden 5 min bei etwa 2000 U/min zentrifugiert. Durch Dekantieren gibt man den Überstand möglichst vollständig in ein gleiches Glas. (Der Niederschlag wird verworfen.) Der Serumblindansatz wird noch mit 1 ml Eisessig versetzt und bis zum Photometrieren stehen gelassen. In die anderen Ansätze läßt man 1 Tropfen „Entwässerungsreagens" [10 ml Schwefelsäure-Essigsäurereagens (siehe unten) + 10 ml Eisessig] fallen und mischt durch Drehen. Nach kurzer Zeit kommt es zum Temperaturanstieg (Essigsäureanhydrid → Essigsäure, dadurch Wasserentzug aus der Probe). Kommt es nicht zur Erwärmung, fügt man höchstens noch 1 Tropfen Reagens zu. Sofort anschließend setzt man die Proben in ein Wasserbad von 25° C bis sie diese Temperatur erreicht haben (5—10 min). Dann pipettiert man direkt, ohne die Wand zu berühren, 1 ml Schwefelsäure-Essigsäurereagens (100 ml konz. Schwefelsäure + 100 ml Eisessig) in den Reagensblindansatz, mischt durch Klopfen mit dem Finger und setzt wieder ins Wasserbad zurück. Dieser Vorgang sollte $^1/_2$ min dauern. In 1 min-Intervallen folgen dann der Standardansatz und die Proben. Im gleichen Intervall und in gleicher Reihenfolge photometriert man auch, wodurch gleiche Erwärmungszeit gewährleistet wird. Mit dem Reagensblindansatz stellt man die Extinktion bei 620 mμ auf Null ein und liest dann die Standard- und Probenwerte in 1 min-Intervallen ab; schließlich mißt man den Serumblindansatz. — Berechnung: mg Gesamtcholesterin in 100 ml Serum $= K(D_T - D_B)$; $K = 202/D_S$ [D_T = Extinktion der Proben; D_B = Extinktion des Serumblindansatzes; D_S = durchschnittliche Extinktion von Doppelstandardansätzen bei Verwendung von 0,2 ml Standard (0,4 mg Cholesterin)].

[1] Clin. Chemistry 2, 353—368 (1956). Mount Sinai Hosp. and Drekter-Heisler Med. Labs., New York (USA). E. Müller, Würzburg